

EVALUACIÓN DE LA VAINA DE FRIJOL CARGAMANTO ROJO COMO
MATERIAL BIOSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) PRESENTE
EN SOLUCIONES ACUOSAS

JOHANA MARCELA FRANCO MACÍAS

UNIVERSIDAD LIBRE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL
BOGOTÁ
2014

EVALUACIÓN DE LA VAINA DE FRIJOL CARGAMANTO ROJO COMO
MATERIAL BIOSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) PRESENTE
EN SOLUCIONES ACUOSAS

JOHANA MARCELA FRANCO MACÍAS

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniera Ambiental

Director Rafael Nikolay Agudelo Valencia
Ingeniero Químico
Especialista en Química Ambiental
Magister en Ingeniería Ambiental

UNIVERSIDAD LIBRE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL
BOGOTÁ
2014

DEDICATORIA

*Con mucho cariño y respeto a la memoria de la ingeniera Mabel Cristina Rubio
Herrera.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres y hermanos por su confianza y apoyo incondicional, al Ingeniero Rafael Nikolay Agudelo Valencia por su asesoría técnica, compromiso y confianza y a la Universidad Libre por el apoyo académico y financiero en el desarrollo de esta investigación.

CONTENIDO

pág.

RESUMEN.....	5
INTRODUCCIÓN.....	6
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	7
2. JUSTIFICACIÓN.....	9
3. OBJETIVOS	11
3.1 OBJETIVO GENERAL	11
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
4. MARCO REFERENCIAL	12
4.1 ANTECEDENTES	12
4.1.1 Materiales modificados y comercialmente usados en los procesos de adsorción.....	12
4.1.2 Residuos agrícolas sin tratar usados como Biosorbentes	14
4.2 MARCO CONCEPTUAL.....	15
4.3 MARCO TEÓRICO.....	18
4.3.2 Cadmio (Cd).	19
4.3.3 Tecnologías implementadas en la remoción de metales pesados en medio acuoso.	22
4.3.4 Adsorción.....	25
4.3.5 Biosorción.....	27
4.3.6 Determinación de metales	41
4.4 MARCO LEGAL	42
5. DISEÑO METODOLÓGICO.....	43
5.1 MATERIALES Y METODOS	43
5.2 PROCESO PRELIMINAR.....	43
5.2.1 Adecuación de la VFCR.	43
5.2.2 Caracterización del material biosorbente... ..	44
5.2.3 Preparación de la solución madre o solución stock.. ..	44
5.3. CAPACIDAD DE BIOSORCION.....	45
5.4. EQUILIBRIO DEL PROCESO	46
5.5. COMPORTAMIENTO CINETICO	46
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.....	47
6.1.1 Sitios Activos.	47
6.1.2 Determinación de pH en el punto de Carga Cero.....	47
6.1.3 Identificación de grupos funcionales en la superficie del material.. ..	48
6.2. CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN.....	49
6.3. EQUILIBRIO DEL PROCESO.....	51
6.4. COMPORTAMIENTO CINÉTICO.....	52
6.5. COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD Y TIEMPO DE ADSORCIÓN DE ALGUNOS MATERIALES RESIDUALES AGRÍCOLAS.....	53

7. CONCLUSIONES	54
8. RECOMENDACIONES	55
REFERENCIAS	56
ANEXOS	62

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Vaina de frijol modificada usada en procesos de Biosorción	12
Tabla 2. Capacidades de adsorción de algunos materiales comúnmente utilizados y modificados.	13
Tabla 3. Variedad de materiales de desecho agrícola sin modificar usados en investigaciones para la eliminación de Cadmio (Cd^{2+}) en medio acuoso	14
Tabla 4. Características del Cadmio	19
Tabla 5. Clasificación de poros de acuerdo a su tamaño	26
Tabla 6. Clasificación taxonómica	30
Tabla 7. Parámetros permisibles	42
Tabla 8. Ecuaciones obtenidas correspondientes a los modelos de isoterma	51
Tabla 9. Ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos	52
Tabla 10. Comparación de la capacidad y tiempo de adsorción de algunos materiales residuales agrícolas	53

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Cultivo de frijol Voluble	29
Figura 2. Frijol arbustivo bien desarrollado	29
Figura 3. Frijol Cargamanto rojo	30
Figura 4. Fruto o vaina de la planta de Frijol	31
Figura 5. Vaina en la etapa R9 de maduración	32
Figura 6. Esquema etapa R9 de Maduración	32
Figura 7. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cadmio-Agua	37
Figura 8. Determinación de pH en el punto de carga cero	48
Figura 9. Espectro FTIR del material adsorbente	49
Figura 10. Superficie de respuesta	

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo 1. Valores de pH ara determinar punto de carga cero	62
Anexo 2. Datos de diseño experimental	62
Anexo 3. Modelo de isoterma de Freundlich	63
Anexo 4. Modelo de isoterma de Langmuir	63
Anexo 5. Grafica de concentración de Cadmio (Cd^{2+}) contra tiempo	64
Anexo 6. Modelo cinético de pseudo segundo orden	64
Anexo 7. Modelo cinético de pseudo primer orden	65
Anexo 8. Modelo cinético de difusión intraparticular	65

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la Vaina de Frijol Cargamanto Rojo (VFCR) (*) como material biosorbente en la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa, a través de experimentos realizados en modo discontinuo o Batch. A partir de la caracterización del material, se pudo determinar que la VFCR posee en su superficie grupos funcionales que le confieren habilidad para adsorber contaminantes, además por el método de Boehm se encontró que la superficie del material es predominantemente ácida lo cual facilita la fijación del Cadmio (Cd^{2+}) en el sorbente.

A través de un diseño experimental de tipo central compuesto se pudo analizar los efectos de las variables pH y concentración de Cadmio (Cd^{2+}) sobre la biosorción. Se halló que las condiciones óptimas para el proceso están a un pH de 8 y una concentración de 50 ppm de Cd^{2+} en solución. Los resultados obtenidos permitieron determinar que el material posee una capacidad de adsorción de Cadmio (Cd^{2+}), correspondiente a 2,292 mg/g la cual corresponde a un porcentaje de remoción del 91,7 %.

Para determinar el equilibrio del proceso de biosorción, se encontró que el modelo de Isoterma que más se ajusta es el propuesto por Freundlich con una capacidad de adsorción de 2,859 mg/g, una intensidad (n) de 2,176 y un coeficiente de correlación de 0,994.

El análisis del comportamiento cinético evidencia que el proceso alcanza el estado estable en un periodo de tiempo aproximado de 5 minutos. El ajuste de los datos experimentales señala que el modelo de pseudo segundo orden es el que describe con mayor precisión los resultados. El coeficiente cinético (K_2) obtenido para el modelo presentó un valor de 3,379 g/(mg*min), la capacidad de adsorción fue de 2,469 mg/g y el ajuste de los datos para determinar las constantes del modelo cinético (R^2) presentó un valor de 0,999.

Palabras clave: Adsorción, Biosorción, Isoterma, Cinética, Cadmio, Vaina de frijol cargamanto rojo, Química verde.

(*) Vaina (*Phaseoli pericarpium*) de frijol cargamanto rojo (*Phaseolus vulgaris*) sin semilla.

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en el agua a causa de fuentes naturales y antropogénicas, constituye una problemática de gran importancia socio-ambiental. De acuerdo a la ATSDR¹, el cadmio es un metal pesado altamente tóxico y acumulable en los seres vivos. Su ingestión en mínimas concentraciones, genera afecciones que van desde irritación del estómago hasta enfermedades como el cáncer.

Según Srivastava y Goyal², los procedimientos para la remoción del cadmio no son muy eficientes debido a la demanda de recursos, generación de residuos y limitaciones de manejo, por lo que desde la década de los 90 se ha venido implementando una tecnología conocida como Biosorción. En biosorción, se implementan los mismos procedimientos de la adsorción a diferencia que en ella se reemplazan los materiales comercialmente usados por residuos industriales y agrícolas.

La VFCR, es considerada un residuo agrícola sin un aparente aprovechamiento. Este residuo presenta propiedades importantes para la biosorción como alta disponibilidad, bajo costo y de acuerdo a Laszlo y Dintzis³, sus polímeros constituyentes y estructura permiten la fijación de los iones metálicos. Las propiedades de la VFCR, conllevan a desarrollar un proceso investigativo para evaluar su capacidad de biosorción en la remoción de cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa y así mismo explorar su potencial de implementación en el tratamiento de efluentes industriales.

La evaluación del material, se logró con la determinación de la capacidad de biosorción, el equilibrio y comportamiento cinético del proceso. Los experimentos se realizaron en discontinuo o Batch, para encontrar las condiciones a las cuales el proceso de biosorción presenta mayor eficiencia. Se empleó un diseño experimental de tipo central compuesto donde se considera y prioriza los factores que influyen el proceso. La concentración de Cadmio se determinó en base a los Métodos Normalizados para el análisis de agua potable y residual⁴ elaborados por American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) y Water Pollution Control Federation (WACF).

¹ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium U.S. [Online]. September 2012. Available from Internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>.

² SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 21-29. (serie Environmental Science and Engineering).

³ LASZLO, Joseph A and DINTZIS, Frederick R. Crop residues as Ion exchange material. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. Journal of Applied Polymer Science, April 1994, vol. 52, no. 4, p. 531-538. Citado por: POPA, Valentin I; STINGU Alina Petronela and VOLF, Irina. Lignins and Polyphenols in Bioremediation. En: Bioremediation Technology. Recent Advances. India, Springer, 2010. p. 100-134.

⁴ APHA; AWWA and WPCF. Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos S.A. ediciones. Edición 17.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El creciente desarrollo industrial y el incremento poblacional, ha generado un fuerte y adverso impacto sobre la calidad y disponibilidad de los recursos hídricos. Las afectaciones sobre la calidad del agua, van desde la contaminación por materia orgánica, hasta la presencia de sustancias altamente tóxicas como los metales pesados. La presencia de metales pesados como el Cadmio (Cd^{2+}) en ríos y quebradas, se identifica principalmente por vertimientos de diversos procesos industriales e infiltración y escurrimiento debido a erosión de depósitos naturales. De acuerdo a la ATSDR⁵, el cadmio se utiliza en la minería, fabricación de baterías, pigmentos, revestimientos, fertilizantes entre otros.

El Cadmio (Cd^{2+}) no tiene ningún propósito constructivo en el cuerpo del ser humano, es altamente toxico, acumulable en los seres vivos y es séptimo en la clasificación de sustancias peligrosas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Así mismo, la ATSDR⁶ reconoce algunos efectos tóxicos ocasionados por el Cadmio (Cd^{2+}). Algunos de estos son: irritación del estómago, disfunción renal, afección al hígado, testículos, daño cerebral, enfermedad hepática, anemia, cáncer y una enfermedad del sistema óseo conocida en Japón como itai-itai.

Según Srivastava y Goyal⁷, los procedimientos utilizados para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas, generalmente incluyen la destilación, coagulación, floculación, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, precipitación, nanofiltración, adsorción entre otras. Estas tecnologías, presentan limitaciones como: alto desperdicio de agua, necesidad de reemplazo de resinas gastadas, pretratamiento, las membranas conducen al problema de generación de grandes cantidades de lodos, existe la necesidad de sustitución periódica de filtros, limpieza regular, altos costos, algunos no se recomiendan para altas concentraciones y la necesidad de técnicas de manipulación especiales⁸.

⁵ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium U.S. [Online]. September 2012. Available from Internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>.

⁶ Ibid.

⁷ SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 21-29. (serie Environmental Science and Engineering).

⁸ Ibid., p. 31.

La adsorción, es una de las tecnologías de más amplio uso. Como dice Gupta⁹, pese a que la adsorción es una tecnología bastante efectiva y versátil, sólo cuatro tipos de sorbentes genéricos han logrado un uso generalizado: carbón activado, zeolita, gel de sílice, y alúmina activada. Estos materiales resultan ser costosos y de difícil regeneración como lo argumenta T, Yang¹⁰. Debido a esto, se ha hecho necesaria la búsqueda continua de alternativas de mayor sostenibilidad. Dentro de esas alternativas, se encuentra la tecnología denominada Biosorción, que demanda la utilización de materiales alternos, como los residuos agrícolas (**) generados en grandes cantidades. Los residuos agrícolas como la VFGR, típicamente son dispuestos como desecho en rellenos sanitarios o en incineradores y dentro de su manejo, se presenta un bajo o nulo aprovechamiento. Por consiguiente se entiende, que estos materiales se están desperdiciando sin explorar su aplicación en el sector agrícola y en el tratamiento de aguas residuales.

De lo anteriormente expuesto surge la siguiente pregunta: ¿Puede ser la VFGR, un material potencialmente útil para la remoción de cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa mediante el proceso de biosorción?

(**) Materiales que quedan después de recoger el producto principal del cultivo. Estos son: hojas, semillas, tallos, cáscaras y vainas principalmente.

⁹ GUPTA, V.K., *et al.* Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment - a Review. En: Environmental Science and Technology. October, 2009. vol. 39, p. 783-842.

¹⁰ T. YANG, Ralph. Adsorbents. Fundamentals and Application. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. 425 p. ISBN 0-471-29741-0.

2. JUSTIFICACIÓN

Debido a la presencia de Cadmio (Cd^{2+}) en aguas residuales de diversos procesos industriales, dada su alta toxicidad y potencial de bioacumulación, se hace necesario implementar procesos para removerlo o retenerlo. Como se mencionó en el planteamiento del problema, las tecnologías convencionales para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}), tienen limitaciones que incluyen el alto costo, falta de disponibilidad, generación de grandes volúmenes de residuos secundarios y una eliminación deficiente¹¹. La adsorción es bastante efectiva, pero también presenta limitaciones. Por lo tanto, la actual tecnología conocida desde la década de los 90 como “Biosorción, ha demostrado ser bastante prometedora en la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos”¹², porque se utilizan adsorbentes alternos como los residuos agrícolas.

Este tipo de residuos, “pueden tener potencial para ser utilizados como adsorbentes de bajo costo, ya que representan los recursos no utilizados que están ampliamente disponibles y que son respetuosos con el medio ambiente”¹³. De acuerdo a Laszlo y Dintzis¹⁴, la utilización de residuos agrícolas, se da por su capacidad de sorción, derivada de sus polímeros constituyentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) y estructura, en donde se manifiesta una afinidad por los iones metálicos. A nivel mundial, en la remoción de metales pesados en medio acuoso, se han explorado diversos materiales de residuos agrícolas¹⁵ como cascara de frutos, semillas y fibras naturales¹⁶. Para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}), se han utilizado residuos como tusa de mazorca¹⁷, cascarilla de arroz¹⁸, tallo de trigo¹⁹ entre otros.

¹¹ SRIVASTAVA and GOYAL. Op. Cit., p. 31

¹² DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. En: Journal of Hazardous Materials. January, 2008. no 157, p. 220-229.

¹³ KRATOCHVIL, D. and VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. En: Trends in biotechnology. 1998. 16(7). p. 291-300. Citado por: SRIVASTAVA y GOYAL. Op. Cit., p. 45.

¹⁴ LASZLO, Joseph A and DINTZIS, Frederick R. Crop residues as ion exchange material. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. Journal of Applied Polymer Science, April 1994, vol. 52, no. 4, p. 531-538. Citado por: POPA, Valentin I; STINGU Alina Petronela and VOLF, Irina. Lignins and Polyphenols in Bioremediation. En: Bioremediation Technology. Recent Advances. India, Springer, 2010. p. 100-134.

¹⁵ FEBRIANTO, Jonathan, *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. En: Journal of Hazardous Materials. 2009. no. 162, p. 616-645.

¹⁶ SUD, Dhiraj; MAHAJAN, Garima and KAUR M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. En: Bioresource Technology. February, 2008. no. 99, p. 6017–6027.

¹⁷ LEYVA RAMOS, R.; BERNAL JACOME, L. A. and ACOSTA RODRIGUEZ, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. En: Separation Purification Technology. February, 2005. no. 45, p. 41-49.

¹⁸ KUMAR, Upendra and BANDYOPADHYAY, Manas. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. En: Bioresource Technology. June, 2005. no. 97, p. 104–109.

¹⁹ GUANGQUN. Tan and DAN. Xiao. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. En: Journal of Hazardous Materials. September, 2008. no. 164, p. 1359–1363.

De acuerdo a las características anteriormente descritas y cumpliendo con el “séptimo principio de la química verde: uso de materias primas renovables”²⁰, se busca un material residual agrícola generado en grandes cantidades y de nulo aprovechamiento en las plazas de mercado. Consecuentemente, se elige la VFCR, como posible biosorbente para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) en soluciones acuosas.

²⁰ CLARK, James and MACQUARRIE, Duncan. Handbook of GREEN CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. Oxford: Blackwell Science LTD. Citado por: DOBLE. Mukesh y KRUTHIVENTI, Anil.Kumar. Green Chemistry and Engineering. Green Chemistry and Processes. USA: Elsevier Inc. p. 4.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la VFCR como material biosorbente, en la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) presente en soluciones acuosas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la capacidad de adsorción de la VFCR, para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) en soluciones acuosas.
- Analizar el equilibrio del proceso de Biosorción de Cadmio (Cd^{2+}) en solución acuosa, empleando VFCR como material adsorbente.
- Evaluar el comportamiento cinético de la Biosorción de Cadmio (Cd^{2+}) sobre VFCR.

4. MARCO REFERENCIAL

4.1 ANTECEDENTES

Son diversas las tecnologías que se utilizan para remover contaminantes como los metales pesados en soluciones acuosas. Dentro de estas tecnologías, se encuentra la adsorción y más recientemente la Biosorción como alternativa eficiente y más comprometida ambientalmente en la mitigación de los impactos ambientales adversos sobre el recurso hídrico. Tanto en los procesos de adsorción como en Biosorción, se ha utilizado gran variedad de materiales modificados y sin tratar. A continuación, se presenta la revisión realizada sobre algunos estudios en adsorción y Biosorción para Cadmio (Cd^{2+}), con el fin de conocer y comparar los diversos materiales que se han utilizado en esos procesos y el resultado de esas investigaciones.

4.1.1 Materiales modificados y comercialmente usados en los procesos de adsorción. Los sorbentes más utilizados comercialmente, han sido el carbón activado, sílica gel, zeolita y alúmina activada²¹. El problema de estos materiales se atribuye a su alto precio, baja disponibilidad y costos de regeneración²². Como lo muestra la Tabla 1 y 2, la eliminación de metales pesados como el Cadmio (Cd^{2+}) usando subproductos industriales y residuos agrícolas²³ modificados, se ha investigado en forma masiva.

Tabla 1. Vaina de frijol modificada usada en procesos de Biosorción

Sorbato	Biosorbente	Capacidad de adsorción obtenida (mg/g)	Referencia
Cd(II)	Carbón activado a partir de vaina de frijol	180	24

²¹ T. YANG, Ralph. Adsorbents. Fundamentals and Application. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. 425 p. ISBN 0-471-29741-0.

²² GUPTA, V.K., *et al.* "Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment - a Review". *En: Environmental Science and Technology*. October, 2009. vol. 39, p. 783-842.

²³ FEBRIANTO, Jonathan, *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *En: Journal of Hazardous Materials*. 2009. no. 162, p. 616-645.

²⁴ CORREA CERÓN, A. E. y CHAVEZ GUERRERO Leonardo. Producción y caracterización de carbón activado usando vaina de frijol: extracción de Cd^{2+} en solución acuosa. *En: Ingenierías*, 2010. no. 48 Vol. XIII, p. 8-15.

Tabla 2. Capacidades de adsorción de algunos materiales comúnmente utilizados y modificados

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad de adsorción obtenida (mg/g)	Referencia
Cd(II)	Lodos de alto horno	6,74 - 10,15	25
	Cáscara de arroz tratada con epíclorohidrina (ERH)	11,12	26
	Cáscara de arroz tratada con NaOH (NRH)	20,24	
	Cáscara de arroz tratada con bicarbonato de sodio (NCRH)	16,18	
	Cáscara de naranja en polvo (OPP)	40	27
	Co-precipitación con nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (MNP)	58,82	
	Nanoadsorbente magnético (MNP - OPP)	76,92	
	Lignina modificada con glicerol alcalino	6.7-7.5	28
	Biomasa Fúngica - <i>Clitopilus scyphoides</i> (<i>Pleurotus mutilus</i>)	200	29
	Nanocompuestos poliacrilamídicos modificados de sílica gel	2000	30
	Caña de maíz modificada con acrilonitrilo (AN)	12,73	31
	Carbón de Bambú	12,08	32
	Alumina activada	35,06	33
	Bagazo esterificado	473,93	34

²⁵ LÓPEZ DELGADO, A; PÉREZ, C. and LÓPEZ, F.A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. En: Water Res. 1998. no.32, p. 989–996.

²⁶ KUMAR, U. and BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. En: Bioresource Technology. 2006. no. 97, p.104-109.

²⁷ GUPTA, V.K. and NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. En: Chemical Engineering Journal. 2012. no. 180, p. 81-90.

²⁸ DEMIRBAS, A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. En: Journal of Hazardous Materials. 2004. no. B109, p. 221-226.

²⁹ MOUSSOUS, S, *et al.* Batch cadmium (II) biosorption by an industrial residue of macrofungal biomass (*Clitopilus scyphoides*). En: Chemical Engineering Journal. 2012. no. 197, p. 261–271.

³⁰ SINGH, V, *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly (acrylamide) modified guar gum–silica nanocomposites. En: Separation and Purification Technology. 2009. no. 67, p. 251–261.

³¹ ZHENG, L, *et al.* Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 176, p. 650–656.

³² WANG, Fa Yuan; WANG Hui and MA Jian Wei. Adsorption of Cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent- Bamboo charcoal. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 177, p. 300-306.

³³ NAIYA, T.K; BHATTACHARYA, A.K and DAS, S.K. Adsorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solution on activated alumina. En: J. Colloid interf. Sci, 2009. no. 333, p. 14-26.

³⁴ LI, Q; CHAI, L. and QIN, W. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms. En: Chemical Engineering Journal, 2012. no. 197, p. 173-180.

4.1.2 Residuos agrícolas sin tratar usados como Biosorbentes. Como se muestra en la Tabla 3, se han usado residuos agrícolas como semillas, tallos, cascara y vainas vegetales sin modificar para la remoción de Cadmio en solución acuosa. Estos estudios se han venido realizando desde la década de los 90 a través de la tecnología conocida como Biosorción. Las razones de su uso se dan principalmente a la abundancia de materiales de desecho agrícola y su bajo costo.

Tabla 3. Variedad de materiales de desecho agrícola sin modificar usados en investigaciones para la eliminación de Cadmio (Cd^{2+}) en medio acuoso

Sorbato	Biosorbente	Capacidad de adsorción obtenida (mg/g)	Referencia
Cd (II)	Cáscara de haba	147.71	35
	Cáscara de guisante	118.91	
	Hojas de higo	103.09	
	Cáscara de níspero	98.14	
	Cascarilla de arroz	8,58	36
	Sedimento de café	15,65	37
	Bagazo	335.57	38
	Salvado de trigo	15,71	39
	Corteza de eucalipto	14,53	40
	Caña de maíz	3,39	41
	Cascara de maní	9	42
	Cáscara de plátano	35,52	43
	Cascara de frijol mungo	35,41	44

³⁵ BENAÏSSA, H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials, 2006. no. 132, p. 189–195.

³⁶ KUMAR, U. and BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. En: Bioresource Technology, 2006. no. 97, p.104-109.

³⁷ AZOUAOU, *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 184, p. 126–134.

³⁸ LI, Q; CHAI, L. and QIN, W. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and posible mechanisms. En: Chemical Engineering Journal, 2012. no. 197, p. 173-180.

³⁹ NOURI, L, *et al.* Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. En: Journal of Hazardous Materials, 2007. no. 149, p. 115–125.

⁴⁰ GHODBANE, I, *et al.* Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. En: Journal of Hazardous Materials, 2008. no. 152, p. 148–158.

⁴¹ ZHENG, L., *et al.* Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk. En: Journal of Hazardous Materials. 2010. no. 176, p. 650–656.

⁴² BROWN, P; *et al.* Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. En: Adv. Environ, 2000. no. 4, p. 19.

⁴³ MEMON, J. R, *et al.* Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, Colloids Surf. En: B. Biointerfaces, 2008. no. 66, p. 260–265.

⁴⁴ SAEED, A; IQBAL, M. and HÖLL, W. H. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd^{2+} removal from aqueous solution by mungbean husk. En: Journal of hazardous materials. 2009. no. 168, p. 1467-1475.

4.2 MARCO CONCEPTUAL

4.2.1 Contaminación. De acuerdo al Código Nacional de Recursos Naturales Renovables: “Se entiende por contaminación la alteración del ambiente con sustancias o formas de energía puestas en él, por actividad humana o de la naturaleza, en cantidades, concentraciones o niveles capaces de interferir el bienestar y la salud de las personas, atentar contra la flora y la fauna, degradar la calidad del ambiente, de los recursos de la nación o de los particulares”.⁴⁵

4.2.2 Metales Pesados. Los metales pesados se producen en pequeñas cantidades en la corteza terrestre y por lo tanto, también son llamados metales raros. Se denominan metales pesados porque tienen densidades mayores a 5 g/cm^3 . Esta propiedad la presentan metales como Hg, Cd, Cr, Ni, y Pb. El término puede ser confuso porque incluso los metaloides como Se, As y Sb, también se consideran en esta categoría.⁴⁶ Los metales pesados son contaminantes tóxicos y se encuentran en diversos ecosistemas del medio ambiente. Su presencia en el medio ambiente por causas antropogénicas se da como resultado de los procesos de combustión fósil, vertimientos, incineración y eliminación de residuos de diversos procesos industriales. Han sido clasificados como contaminantes prioritarios por la ATSDR⁴⁷.

4.2.3 Cadmio. El Cadmio (Cd) es un elemento natural de la corteza terrestre. “Todos los suelos y rocas, incluso el carbón y abonos minerales, contienen una cantidad de cadmio que generalmente se encuentra como mineral combinado con otros elementos”.⁴⁸

Este metal activo, de color blanco plateado forma un delgado escudo de CdO en el aire húmedo. Es insoluble en HOH y bases, pero se disuelve en ácidos no oxidantes para dar Cd^{2+} y H_2 . Con ácidos oxidantes, la reacción es más complicada, por ejemplo, con HNO_3 hay un gran parecido con el Zn en que se producen óxidos de N e incluso de NH_4^+ . El Cadmio presenta un estado de oxidación II en sistemas acuosos. Este elemento no muestra estados de oxidación mayor que II, lo que indica que los electrones d no están involucrados.⁴⁹

⁴⁵ COLOMBIA. PRESIDENCIA DE LA REPUBLICA. Decreto 2811 (18, diciembre, 1974). Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente. Bogotá D.E., 1974.

⁴⁶ SCHWEITZER, George and PESTERFIELD, Lester. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University press, 2010, p 387. ISBN 978-0-19-539335-4.

⁴⁷ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Priority List of Hazardous Substances. September 2012. Available from internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>.

⁴⁸ Ibid.

⁴⁹ SCHWEITZER, George and PESTERFIELD, Lester. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University press, 2010, p 387. ISBN 978-0-19-539335-4.

4.2.4 Sorción. De acuerdo a Skoulikides, “el término sorción se utiliza para describir todos los tipos de captura de una sustancia a partir de la superficie externa de los sólidos o líquidos así como de la superficie interna de los sólidos o líquidos porosos”⁵⁰. Es un proceso que dentro del tratamiento de aguas, permite remover contaminantes. “Se define como la concentración o movimiento de contaminantes de una fase a otra”⁵¹. La sorción se divide en absorción y adsorción.

4.2.4.1 Absorción. “Proceso en el cual las moléculas de un fluido penetran entre las de otro material adsorbente, líquido o sólido, para acumularse dentro de éste. La absorción supone la partición de un contaminante de una fase en otra, como sucede cuando el oxígeno atmosférico se disuelve en el agua”⁵².

4.2.4.2 Adsorción. Es un fenómeno que ocurre cuando moléculas en solución golpean la superficie de un sólido adsorbente y son adheridas a su superficie, es el proceso por el cual moléculas de un fluido son concentradas sobre la superficie de otra fase mediante fuerzas químicas o físicas o por ambas. El material concentrado constituye el adsorbato y el material que adsorbe es el adsorbente. La adsorción supone la acumulación del adsorbato sobre una superficie o interfaz. El proceso puede ocurrir en la interfaz entre materiales de tipo líquido – líquido, gas – líquido, gas – sólido o líquido – sólido. En general, existen tres tipos de adsorción: física, química y de intercambio ⁵³.

⁵⁰ SKOULIKIDES, T.N. Physical Chemistry / 1.2. Athens Greece: Symetria Editions, 1989. Citado por: ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. 2 ed. Bogotá D.C: Escuela Colombiana de ingeniería, 2006. 473 p. ISBN 958-8060-66-4

⁵¹ ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. 2 ed. Bogotá D.C: Escuela Colombiana de ingeniería, 2006. p 331. ISBN 958-8060-66-4

⁵² Ibid. p 331

⁵³ SRIVASTAVA, Shalini. and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 147. (serie Environmental Science and Engineering).

4.2.5 Biosorción. Se puede definir como "una no dirigida interacción fisicoquímica que puede producirse entre el metal, especies de radionucleidos y células microbianas".⁵⁴. Según Srivastava y Goyal⁵⁵, la Biosorción obedece al proceso que se desarrolla en adsorción. La diferencia está en que en Biosorción, se utilizan materiales residuales agrícolas o industriales obedeciendo al séptimo principio de la química verde: uso de materias primas renovables. La importancia de este proceso radica en el hecho de hacer a un lado los materiales comercialmente usados para dar paso a materiales a los cuales no se les está dando un aprovechamiento logrando así un mayor compromiso y sostenibilidad ambiental. Esta tecnología surgió en la década de los 90 y ha tenido una gran acogida dentro de la comunidad investigativa.

4.2.6 Química Verde. Término acuñado conjuntamente por el Profesor Paul Anastas T. y el Profesor John C. Warner, que significa: "La invención, el diseño y aplicación de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas"⁵⁶.

⁵⁴ Ibid. p. 44.

⁵⁵ Ibid

⁵⁶ ANASTAS, T. T. and WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, New York: Oxford University Press, 1998.

4.3 MARCO TEÓRICO

4.3.1 Metales pesados. Como dice Srivastava y Goyal⁵⁷, la contaminación por metales pesados sobre el recurso hídrico, se ha convertido en una seria problemática de gran interés socio-ambiental. Las características que evidencian el peligro de los metales pesados, es que estos son tóxicos y accesibles. Considerando estas características, los metales pesados no son biodegradables, son persistentes y se acumulan en el organismo a lo largo de la cadena alimentaria hasta llegar al ser humano generando efectos nocivos. En muchos casos, se presenta exceso en los niveles tóxicos sobre el organismo antes de que los efectos sean visibles. Los efectos nocivos de los metales se miden por la relación entre la dosis y la respuesta.

En lo promulgado por las autoridades ambientales competentes y en la literatura, se evidencia a profundidad las propiedades físicas y químicas, fuentes, concentraciones ambientales, toxicidad y el valor límite permisible de los metales pesados. La Organización Mundial de la Salud (OMS)⁵⁸, reconoce las características y peligros para la salud de los metales tóxicos. La ATSDR⁵⁹ estableció una extensa lista de sustancias peligrosas. Como prioritarios se destacan los metales pesados. Las autoridades ambientales en Colombia como El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), las Corporaciones Autónomas Regionales y la Secretaría Distrital de Ambiente (SDA)⁶⁰, consideran los metales pesados como elementos de importancia sanitaria.

⁵⁷ SRIVASTAVA and GOYAL. Op. Cit., p. 1.

⁵⁸ ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Hojas de información sobre sustancias químicas. En: OMS. Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición. Ginebra Suiza, 2006. p. 243-362. ISBN 92 4 154696 4.

⁵⁹ ATSDR, DIVISION OF TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL MEDICINE. Detailed data table for the 2011 priority list of hazardous substances. September 2012. Available from internet <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>

⁶⁰ COLOMBIA. SECRETARIA DISTRITAL DE AMBIENTE (SDA). Resolución 3956 (19, Junio, 2009). Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados al recurso hídrico en el Distrito Capital. Bogotá D.C., 2009.

4.3.2 Cadmio (Cd). Según Schweitzer y Pesterfield⁶¹, en los años 1817 a 1818, varios investigadores alemanes descubrieron cadmio independientemente, pero Friedrich Stromeyer se reconoce generalmente como el descubridor. Stromeyer sometió algunas impurezas de óxido de Zinc (ZnO), a varias etapas de separación y fue capaz de aislar un óxido de color marrón. Este óxido se mezcló con negro de humo y fue encendido para producir un metal que llamó Kadmium. El nombre fue tomado de la Kadmeia griega, un antiguo nombre de calamina (ZnCO₃), el mineral de zinc del que había sido derivado el Cadmio (Cd). La fuente más importante de Cd es la pequeña cantidad (aproximadamente 0,3%) que se encuentran en muchos minerales de Zn. El mineral de Zn se convierte en ZnO que se disuelve en H₂SO₄. El Zn en polvo es adicionado para precipitar el Cd. La purificación adicional puede ser alcanzada por disolución del Cd seguido por electrólisis. La Tabla 4 muestra algunas características físicas y químicas del cadmio.

Tabla 4. Características del Cadmio

CADMIO (Cd)	
Numero atómico	48
Masa atómica	112,41 g/mol ⁻¹
Estado de oxidación	2
Electronegatividad	1,69
Radio atómico	0.161 nm
Radio iónico	0.097 nm
Radio covalente	0.148 nm
Afinidad electrónica	Anion inestable
Forma natural	Sólido hexagonal
Color	Gris metálico
Olor	Inodoro
Sabor	Inspido
Densidad: Sólido, líquido (20°C- y 1atm)	8,65 g/cm ³
Entalpia de vaporización: Liq-gas. En el punto de e<0.001	99,87 KJ/mol
Punto de ebullición: Liq-gas. 1 atm	767 °C
Entalpia de fusión: sol-liq	6,19 KJ/mol
Punto de fusión: sol-liq. 1 atm	321 °C. Resistencia a la corrosión bajo este punto.
Capacidad calorífica específica. A 25 °C y 1 atm	0,23 J/(g.K)
Conductividad Térmica. A 25 °C y 1 atm	0,97 W/(cm.K)

Fuente: SRIVASTAVA, and GOYAL ⁶².

⁶¹ SCHWEITZER, George and PESTERFIELD, Lester. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University press, 2010, p. 387. ISBN 978-0-19-539335-4.

⁶² SRIVASTAVA, and GOYAL. Op. cit. p. 3.

4.3.2.1 Presencia del Cadmio (Cd) en el ambiente. El Perfil de Cadmio de la Agencia para Sustancias y Registro de enfermedades (ATSDR)⁶³, contiene un informe acerca de la presencia del cadmio en el medio ambiente. En las *aguas superficiales y subterráneas*, “el cadmio presenta un estado de oxidación II”⁶⁴, puede existir como ion hidratado o en forma de complejos iónicos con materias orgánicas o sustancias inorgánicas. Las formas solubles de cadmio en agua se movilizan y las formas insolubles son inmóviles y se depositan en los sedimentos.

La presencia del Cadmio en el *suelo* varía dependiendo de las condiciones ambientales y de varios factores tales como el pH y la cantidad de materia orgánica. Puede acumularse en organismos y plantas afectando los cultivos agrícolas y por ende el suministro de algunos alimentos. En la *atmósfera*, no es probable que el cadmio se someta a una transformación significativa. Puede existir en forma de partículas y en forma de vapor (a partir de procesos de alta temperatura), transportarse en la atmósfera y, finalmente, depositarse sobre suelos y aguas superficiales.

4.3.2.2 Fuentes Antropogénicas de Cadmio. El Cadmio como contaminante del medio ambiente en general y específicamente de los recursos hídricos, se presenta por vertimientos y escurrimiento o infiltración de líquidos industriales provenientes de diversas actividades. De acuerdo a la ATSDR⁶⁵, y a la OMS⁶⁶, las actividades que causan estas acciones son la minería de metales no ferrosos, extracción como subproducto en la producción de zinc, plomo y cobre, como electrodo en la fabricación de baterías cadmio-níquel, pigmentos para plástico y vidrio, revestimientos, chapados, estabilizadores para plásticos como el policloruro de vinilo (PVC), aleaciones no ferrosas, fabricación y aplicación de fertilizantes fosfatados, dispositivos fotovoltaicos, galvanizado de acero, refinación, incineración y eliminación de residuos entre otras.

⁶³ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium U.S. [Online]. September 2012. Available from Internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>.

⁶⁴ SCHWEITZER, George and PESTERFIELD, Lester. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University press, 2010, p 387. ISBN 978-0-19-539335-4.

⁶⁵ ATSDR. Op. cit.

⁶⁶ ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Hojas de información sobre sustancias químicas. En: OMS. Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición. Ginebra Suiza, 2006. p. 243-362. ISBN 92 4 154696 4.

4.3.2.3 Toxicidad del Cadmio. Dentro del Perfil de Cadmio publicado por la ATSDR⁶⁷, se identifica la toxicidad de este elemento. Es así como desde principios de la década de 1950, cuando se reconocieron los peligros de la exposición ocupacional al cadmio, se ha generado una gran cantidad de información sobre sus efectos tóxicos en humanos y animales de laboratorio. Los objetivos sensibles por vía respiratoria son el pulmón y el riñón y por vía oral el hueso y el riñón. Los estudios en animales apoyan la identificación de estos objetivos sensibles y proporcionan alguna evidencia de que los organismos en desarrollo también pueden verse afectados. Existe evidencia que sugiere que el cadmio es un carcinógeno humano⁶⁸. Otros efectos que se han observado en los seres humanos y / o animales incluyen la toxicidad reproductiva, efectos hepáticos, efectos hematológicos, y efectos inmunológicos.

La ATSDR⁶⁹, también afirma que la exposición al Cadmio por vía oral, es la que se da con mayor probabilidad. Comer alimentos o beber agua con niveles muy altos de cadmio irrita el estómago y causa vómito, diarrea, y en varios casos la muerte. La ingesta de cadmio en niveles más bajos y por tiempo prolongado, puede hacer que este se acumule principalmente en los riñones y también puede generar una enfermedad ósea, dolorosa y debilitante conocida en Japón como Itai-Itai que puede afectar principalmente a personas con factores de riesgo como mala nutrición y edad avanzada.

⁶⁷ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium U.S. [Online]. September 2012. Available from Internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>.

⁶⁸ ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Evaluación de la Salud Pública. [En línea]. Diciembre 2013. Disponible en Internet: <URL: http://www.atsdr.cdc.gov/hac/pha/reports/isladevieques_02072003pr_es/cdb_p2.html>.

⁶⁹ ATSDR. Op. Cit.

4.3.3 Tecnologías implementadas en la remoción de metales pesados en medio acuoso. Son varias las tecnologías que se implementan hoy en día para la remoción de contaminantes presentes en el agua. A continuación se muestra una pequeña descripción de las tecnologías que se usan en la remoción de algunos contaminantes incluyendo metales pesados como el cadmio.

- **Destilación.** De acuerdo a Srivastava y Goyal⁷⁰, en la destilación, el agua se calienta a ebullición. El vapor se condensa y se almacena. De esa manera, se extraen diversos contaminantes.
- **Evaporación.** “Es una técnica común y rentable para la recuperación de metales pesados. Puede proporcionar una recuperación parcial o total de los metales”⁷¹.
- **Precipitación Química.** Como lo mencionan Srivastava y Goyal⁷², esta se da por la elevación del pH de las aguas residuales mediante la adición de productos químicos alcalinos. Los rangos de tamaño de partícula entre 0,1 y 100 micras precipitan en forma de hidróxidos metálicos o carbonatos de metales y son separados por gravedad u otros métodos de separación.
- **Floculación y Coagulación.** Este es un proceso que permite aglomerar y remover partículas del agua. Según Srivastava y Goyal⁷³ se realiza por la formación de un precipitado en el agua, que se puede eliminar mediante simples métodos físicos. Es un proceso muy utilizado en plantas de tratamiento para la eliminación físico-química de partículas. Los tres principales tipos de coagulantes químicos son: (a) electrolito inorgánico como el alumbre, cloruro de cal, férrico, sulfato anhidro, (b) polímeros orgánicos, y (c) polielectrolitos sintéticos.

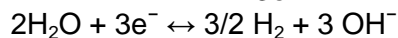
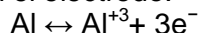
⁷⁰ SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 21-29. (serie Environmental Science and Engineering).

⁷¹ Ibid., p. 21

⁷² Ibid., p. 21.

⁷³ Ibid., p. 22.

- **Electrocoagulación.** Se basa en la formación del coagulante. La reacción química principal se produce en el electrodo:



Al^{+3} e iones OH^{-} generados en las superficies de los electrodos reaccionan con aguas residuales para formar hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, flóculos que actúan como adsorbentes para iones metálicos. Los iones hidroxilo que se producen en el cátodo aumentan el pH en el electrolito líquido y pueden precipitar los metales en sus hidróxidos. Este proceso es sinérgico lo que permite eliminar contaminantes de las aguas residuales.⁷⁴

- **Intercambio iónico.** “Es un proceso en el cual iones retenidos, por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales con carga eléctrica, sobre la superficie de un sólido, son intercambiados por iones de carga similar en solución”⁷⁵. Los Intercambiadores iónicos son resinas de intercambio iónico (materiales porosos o gel de polímero), zeolita, montmorillonita, humus, arcilla y resinas orgánicas sintéticas.
- **Ultrafiltración (UF).** Según Srivastava y Goyal⁷⁶, es un tipo de filtración por membrana en la que la presión hidrostática fuerza un líquido contra una membrana semi-permeable. Solo el agua y los solutos de bajo peso molecular pasan a través de la membrana. Este proceso se utiliza en la industria y en investigación para purificar el agua. La ultrafiltración no es fundamentalmente diferente de la ósmosis inversa, microfiltración o nanofiltración, excepto en cuanto al tamaño de la moléculas que conserva. El proceso de UF es aplicable a partículas en el rango molecular de 0.1-0.01 m.

⁷⁴ Ibid., p. 23.

⁷⁵ ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. 2 ed. Bogotá D.C: Escuela Colombiana de ingeniería, 2006. p 355. ISBN 958-8060-66-4.

⁷⁶ SRIVASTAVA and GOYAL. Op. cit., p. 25.

- **Nanofiltración (NF).** Es un proceso de filtración selectivo a través de una membrana orgánica semi-permeable que utiliza comúnmente agua con un total bajo de sólidos disueltos, con el propósito de ablandar (eliminación de cationes polivalentes) y eliminar subproductos tales como materia orgánica. La separación de metales pesados mediante la nanofiltración se lleva a cabo a través de la combinación de rechazo de carga, difusión, solubilidad y tamizado. El cobre y el cadmio se han eliminado correctamente de las aguas residuales industriales con la tecnología de nanofiltración. La eliminación eficaz de aproximadamente 90% y 82-97% de Cu^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente, se observó a partir de las aguas residuales con concentraciones iniciales que varía entre 25 y 2.000 mg / L.⁷⁷
- **Osmosis inversa (OI).** Según Srivastava y Goyal⁷⁸, este método permite eliminar el 90-99% de todos los contaminantes. Por la estructura de poros de las membranas, la osmosis inversa es mucho más eficiente que la ultrafiltración pero maneja tasas muy lentas de flujo. Las membranas de OI son capaces de rechazar prácticamente todas las partículas, bacterias, y los compuestos orgánicos de peso molecular > 300 Da.
- **Electrodiálisis (ED).** Según Romero⁷⁹, es un proceso de membrana, impulsado eléctricamente, utilizado para desmineralizar aguas salobres. En este proceso los iones del agua son transferidos por medio de membranas de intercambio iónico con la aplicación de corriente continua. Se usa comúnmente en la remoción de minerales, metales pesados y sólidos disueltos totales (SDT). No es apta para remover contaminantes orgánicos sin carga eléctrica y bacterias.

⁷⁷ Ibid., p. 28.

⁷⁸ Ibid., p. 26.

⁷⁹ ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. 2 ed. Bogotá D.C: Escuela Colombiana de ingeniería, 2006. p. 374-381. ISBN 958-8060-66-4.

4.3.4 Adsorción. La Adsorción, es otra de las tecnologías que ha sido implementada e investigada ampliamente. En ingeniería química, puede definirse como “el proceso de separación en el que se transfieren los componentes específicos de una fase de un fluido sobre la superficie de un adsorbente sólido”⁸⁰. La adsorción de sustancias por medio de sólidos se da por la extensa y disponible superficie de energía en los sólidos. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, esta energía tiene que ser reducida y se logra mediante la reducción de la tensión superficial a través de la captura de sustancias extrínsecas. La propiedad más importante de los materiales adsorbentes, es la estructura de poros y esta varía de acuerdo al tratamiento del material.

“La superficie se puede caracterizar ya sea como externa cuando se trata de protuberancias o cavidades con anchura mayor que la profundidad, o como interna cuando se trata de poros y cavidades que tienen profundidad mayor que la anchura”⁸¹. De acuerdo a Inglesakis y Pouloupoulos⁸², todas las superficies no son muy suaves y son irregulares a un nivel microscópico. Estas áreas son sensibles a campos de fuerza y por tanto los átomos del sólido pueden atraer átomos o moléculas de un fluido. En general, los poros se dividen en macro-, meso-y microporos (Tabla 5).

Las moléculas de adsorción se transportan a través de los macroporos a los mesoporos y finalmente entran en los microporos. Los microporos normalmente constituyen la mayor parte de la superficie interna y contribuyen más al volumen total de poros. Las fuerzas de atracción son más fuertes y los poros se llenan a presiones relativamente bajas en la microporosidad, y por lo tanto, la mayor parte de la adsorción se produce dentro de esa región. Por estas razones, el número total de poros, su forma, y volumen, determinan la capacidad de adsorción e incluso la dinámica de la velocidad de adsorción del material.

⁸⁰ McCABE, W.L; SMITH, J.C. and HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering: Cap.25, McGraw-Hill, 5a edición, 1993.

⁸¹ SIDNEY, John Gregg and K. S. W. SING. Adsorption, surface area, and porosity. London: Academic press, 1967. p. 371.

⁸² INGLESAKIS, V. J and POULOPOULOS S.G. Adsorption, Ion exchange and Catalysis: Design of Operation and Environmental Applications. En: El Sevier. p. 31-33

Tabla 5. Clasificación de poros de acuerdo a su tamaño

TIPO	DIÁMETRO DE PORO d (nm)
Macroporos	$d > 50$
Mesoporos	$2 \leq d \leq 50$
Microporos	$d < 2$
Ultramicroporos	$d < 0.7$
Supermicroporos	$0.7 < d_0^a$ (anchura o diámetro de poro para poros cilíndricos) < 2

Fuente: RODRIGUEZ REINOSO, F. and LINARES SOLANO, A.⁸³

Como dice Yang y Volesky⁸⁴, los estudios de adsorción y desorción, proporcionan información importante para establecer y comprender el mecanismo en procesos de Biosorción. También sirven como base para las consideraciones cuantitativas y estequiométricas, que constituyen la base para el modelamiento matemático del proceso.

De acuerdo a Inglesakis y Pouloupoulos⁸⁵, dependiendo del tipo de unión implicado, la adsorción se puede clasificar en adsorción física, química y electrostática:

En adsorción física, no se observa ningún intercambio de electrones, se presentan atracciones intermoleculares entre los sitios de energía y son independientes de las propiedades electrónicas de las moléculas implicadas.

Las energías de interacción son comparables a los calores de vaporización (condensación). El adsorbato va a la superficie por débiles fuerzas de Van der Waals y las múltiples capas pueden estar formadas con el mismo calor de adsorción. El calor de adsorción es de una kcal / mol y por lo tanto, en algunos procesos de este tipo de adsorción la estabilidad se da sólo a temperaturas < 150 ° C.

La adsorción química, implica un intercambio de electrones entre sitios específicos de la superficie y las moléculas de soluto, y como resultado se forma un enlace químico. La quimiosorción se caracteriza por energías de interacción entre la superficie y el adsorbato comparable a la fuerza de los enlaces químicos (decenas de kcal/mol), y es por consiguiente mucho más fuerte y más estable a altas temperaturas que la adsorción física.

La adsorción electrostática, se refiere a las fuerzas de atracción de Coulomb entre los iones y grupos funcionales cargados y es comúnmente conocida como intercambio iónico.

⁸³ RODRIGUEZ REINOSO, F. and LINARES SOLANO, A. Chemistry and Physics of Carbon: a Series of Advances. New York: Ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc 1989.

⁸⁴ YANG J and VOLESKY B. Modeling of the uranium-proton ion exchange in biosorption. *En: Environment Science and Technology*, 2000. p. 33, 4079.

⁸⁵ INGLESAKIS, V. J and POULOPOULOS S.G. Adsorption, Ion exchange and Catalysis: Design of Operation and Environmental Applications. *En: El Sevier*. p. 31.

4.3.5 Biosorción. El aumento en la conciencia socio-ambiental y las exigencias de la legislación ambiental, ha despertado en la comunidad investigativa y científica el interés en las tecnologías para eliminar la contaminación presente en aguas. Por el gran peligro tóxico que representan los metales pesados, su remoción de aguas contaminadas se hace necesaria y prioritaria.

Como se ha mencionado anteriormente, existen varias tecnologías para la remoción de metales del medio acuoso. Estas son muy efectivas pero presentan diversos problemas por lo que los procesos no resultan ser muy eficientes. De acuerdo a Srivastava y Goyal⁸⁶, no fue sino hasta finales de 1990 que una nueva tecnología eficiente para eliminar y recuperar los metales pesados denominada Biosorción, entró en existencia.

Como ventajas de la Biosorción se consideran:

- Costos mínimos de capital y operación
- Alta disponibilidad de material biosorbente
- Fácil aplicación
- Reducción al mínimo de productos químicos y / o lodos biológicos
- Posibilidad de recuperación de metales
- Regeneración de biosorbente
- Rendimiento Competitivo
- Alta eficiencia
- Alta aceptación del público

La Biosorción ha demostrado que materiales como los residuales agrícolas, pueden ser aprovechados de manera eficiente para retener iones metálicos y otros contaminantes del recurso hídrico. Por estas razones, esta tecnología resulta ser importante y de gran potencial.

⁸⁶ SRIVASTAVA, Shalini. and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag, 2010, p 43-46. (serie Environmental Science and Engineering).

4.3.5.1 Elección del Biosorbente. “La Lignocelulosa es el componente principal de la biomasa. Está conformada por tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina que están químicamente unidos por fuerzas no covalentes y vínculos transversales covalentes”.⁸⁷

Volesky y Holan⁸⁸ dicen que el origen y la disponibilidad es uno de los principales factores a tener en cuenta para seleccionar la biomasa como biosorbente. Algunos biosorbentes pueden unir y eliminar una amplia gama de metales pesados sin ninguna prioridad específica, mientras que otros son específicos para ciertos tipos de metales. Los desechos industriales, materiales naturales que se generan y están disponibles en grandes cantidades y los residuos vegetales de las operaciones agrícolas tienen potencial para ser utilizados como adsorbentes de bajo costo, ya que representan los recursos no utilizados que están ampliamente disponibles y que son respetuosos del medio ambiente, como lo afirma Kratochvil y Volesky⁸⁹.

Los criterios que estable la Biosorción son tenidos en cuenta para elegir el material biosorbente que se usa en el presente proyecto. Así, el material debe estar disponible, ser de bajo costo y ser un residuo vegetal agrícola. A continuación, se presentan algunos datos relevantes con respecto a características, producción, y consumo de frijol. Esto se establece con el fin de fundamentar la elección de la VFRCR como posible biosorbente para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}), en solución acuosa.

Como dato global, el frijol es la leguminosa más cultivada con el 57% de la oferta mundial⁹⁰. A nivel nacional, de acuerdo al informe del año 2011 presentado por FENALCE⁹¹, Colombia presenta como principales productores de frijol a los departamentos de Santander, Cundinamarca, Antioquia, Tolima y Huila, siendo Cundinamarca el departamento con mayor rendimiento de producción (1,66 Ton/Ha).

⁸⁷ PÉREZ, J., *et al.* (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *Int. Microbiol.*, 5: 53-63.

⁸⁸ VOLESKY B and HOLAN Z.R. Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied. Biochemistry and Biotechnology*, 1995. p. 133–146. Citado por: SRIVASTAVA y GOYAL. Op. Cit., p. 45.

⁸⁹ KRATOCHVIL, D. and VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *En: Trends in biotechnology*. 1998. 16(7). p. 291-300. Citado por: SRIVASTAVA y GOYAL. Op. Cit., p. 45.

⁹⁰ Frijol: Perfil de producto [En línea]. Santa Fe de Bogotá (Colombia): Corporación Colombia internacional. Abril-Junio 2000 [Citado 22 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://www.agronet.gov.co/www/docs_agronet/2005113154613_perfilfrijol8.pdf>

⁹¹ Federación Nacional de Cultivadores de Cereales y Leguminosas (FENALCE). Situación actual y perspectivas del cultivo de frijol. [En línea]. Colombia: Departamento de Información Económica y Estadística, 2011 [Citado 24 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://www.fenalce.org/archivos/Coyuntura_Frijol.pptx.pdf>

EL 65% de la producción nacional de frijol proviene del cultivo de variedades volubles o de enredadera (Figura 1) y el 35% restante de variedades arbustivas (Figura 2). Las variedades volubles se cultivan entre 1.800 y 2.400 m.s.n.m. (clima frío moderado) y las variedades arbustivas se cultivan entre 0 y 1.800 m.s.n.m. (climas medio y cálido).⁹²

Figura 1. Cultivo de frijol voluble



Fuente: RÍOS BETANCOURT, M.J., *et al.*⁹³

Figura 2. Frijol arbustivo bien desarrollado



Fuente: RÍOS BETANCOURT, M.J., *et al.*⁹⁴

⁹² Frijol: Perfil de producto [En línea]. Santa Fe de Bogotá (Colombia): Corporación Colombia internacional. Abril-Junio 2000 [Citado 22 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://www.agronet.gov.co/www/docs_agronet/2005113154613_perfilfrijol8.pdf>

⁹³ RÍOS BETANCOURT, M.J.; QUIRÓS DÁVILA, J.E. y ARIAS RESTREPO, J.H. Frijol: Recomendaciones Generales para su siembra y manejo. [En línea]. [Citado 19 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=ZiXT4hxZIEgC&oi=fnd&pg=PA3&dq=CLASIFICACION+TAXONOMICA+DEL+FRIJOL+CARGAMANTO&ots=hXLkIqEELJ&sig=tBAT5s5TJBbT2KA_PVfcwSHB08k#v=onepage&q&f=false>

⁹⁴ Ibid.

Según FENALCE⁹⁵, teniendo en cuenta las variedades de frijol en Colombia, las tendencias de consumo indican una demanda generalizada de la variedad de frijol cargamanto que se subdivide en los tipos blanco y rojo. Su producción se da principalmente en Antioquia, Nariño, Tolima y Cundinamarca.⁹⁶

En Bogotá, el frijol cargamanto de tipo rojo (Figura 3) o *Phaseolus Vulgaris Linneo* de acuerdo a su clasificación taxonómica (Tabla 6), es una de las principales leguminosas de consumo. Así mismo, en las plazas de mercado de la ciudad, se identifica la generación de gran cantidad de VFCR fresco o verde (como se conoce comúnmente) sin un aparente aprovechamiento.

Figura 3. Frijol tipo cargamanto rojo.



Fuente: RÍOS BETANCOURT, M.J., *et al*⁹⁷

Tabla 6. Clasificación taxonómica

CLASIFICACIÓN	
Nombre Común	Frijol Cargamanto rojo
Especie	Phaseolus Vulgaris Linneo
Familia	Fabáceas (Fabaceae)
Clase	Magnoliopsida
Nombre vaina de frijol sin semilla	Phaseoli Pericarpium

Fuente: Expediciones botánicas siglo XXI: Herbario Virtual.⁹⁸

⁹⁵ FENALCE. Propiedades del frijol [En línea]. Abril-Junio 2012 [Citado 22 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://www.fenalce.org/arch_public/bienestar101.pdf>.

⁹⁶ FENALCE. Indicadores Sectoriales Frijol. [En línea]. Agosto 2010 [Citado 23 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://www.fenalce.org/archivos/situa_frijol.pdf>

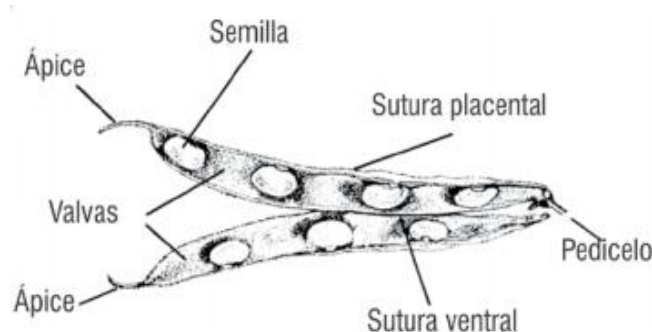
⁹⁷ RÍOS BETANCOURT, M.J.; QUIRÓS DÁVILA, J.E. y ARIAS RESTREPO, J.H. Frijol: Recomendaciones Generales para su siembra y manejo. [En línea]. [Citado 19 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=ZiXT4hxZIEgC&oi=fnd&pg=PA3&dq=CLASIFICACION+TAXONOMICA+DEL+FRIJOL+CARGAMANTO&ots=hXLkIqEELJ&sig=tBAT5s5TJBbT2KA_PVfcwSHB08k#v=onepage&q&f=false>.

⁹⁸ Expediciones botánicas siglo XXI: Herbario Virtual. [En línea]. [Citado 19 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://aplicaciones2.colombiaaprende.edu.co/concursos/expediciones_botanicas/ver_herbarios_p.php?id=267&id_p=1358>

Para la implementación de la tecnología de la Biosorción en la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa, se elige la VFCR como objeto de estudio. Las vainas implementadas provienen de La Mesa (Cundinamarca) de cultivos de frijol de tipo arbustivo.

Con el fin de indicar claramente el material con el que se va a realizar el proceso de biosorción, en Figura 4 se muestra el fruto o vaina de la planta. El material usado en el proceso presenta dos valvas y suturas en la unión de las valvas denominadas sutura dorsal o placentar y sutura ventral.

Figura 4. Fruto o vaina de la planta de frijol.



Fuente: ARIAS RESTREPO J. H., *et al.*⁹⁹

Definido el material, es importante determinar la etapa de maduración del mismo. De acuerdo a Arias Restrepo, *et al.*¹⁰⁰, la maduración del cultivo de frijol cargamanto no es uniforme. Esto quiere decir que las vainas en una planta no maduran al mismo tiempo, por lo que se hace necesario realizar la cosecha de forma manual, en varias etapas.

Las VFCR son tomadas posteriormente a la etapa R9 de Maduración (Figura 5 y 6), siendo esta la última de la escala de desarrollo del cultivo. Luego de esa última etapa, las vainas de frijol pueden tener diversas disposiciones finales: a) Se seleccionan las mejores vainas con semilla para próximos cultivos; b) Comercialización del frijol sin vaina. En esta situación las vainas quedan in situ susceptibles a diversos manejos que pueden incluir su aprovechamiento agrícola y c) Comercialización del frijol con vaina. Resulta ser de interés para el presente proyecto.

Por lo general luego de la etapa R9, las vainas de frijol son acopiadas, transportadas y distribuidas principalmente a las plazas de mercado como Corabastos en la ciudad de Bogotá donde se disponen temporalmente y se reduce o desperdicia su potencial de aprovechamiento.

⁹⁹ ARIAS RESTREPO, J. H; MARTÍNEZ, T.R y JARAMILLO CARMONA, M. Manual Técnico: Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) En la producción de frijol voluble. Medellín (Colombia): CTP Print Ltda, 2007. p. 168. ISBN 978-92-5-305827-3.

¹⁰⁰ Ibid, 168 p.

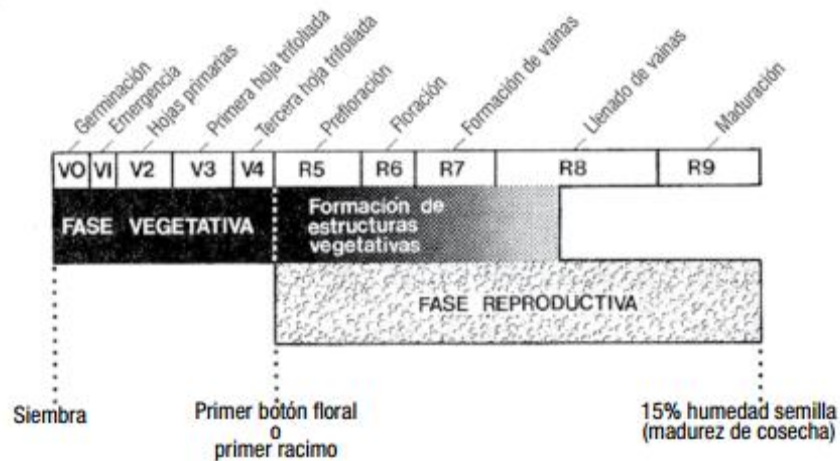
Durante el manejo de postcosecha, las vainas de frijol sufren diversos cambios en sus condiciones físicas y químicas. Así, factores como cambio de temperatura, tiempo, condiciones de acopio, limitada aireación del volumen juntado, tipo de empaque, reacciones químicas entre otros, inciden en la oxidación, aceleración de su madurez y pérdida de material. Un indicador directo que determina el grado de madurez de las vainas es la tonalidad y el endurecimiento. El color verde de las vainas indica grano fresco mientras que el color amarillo o café indican grano seco. Aunque estos factores modifican de cierta manera el material, las vainas de frijol elegidas para el proyecto son las que indican grano seco y no un alto grado de humedad y descomposición.

Figura 5. Vaina en la etapa R9 de maduración



Fuente: ARIAS RESTREPO J. H., *et al.*¹⁰¹

Figura 6. Esquema etapa R9 de Maduración



Fuente: ARIAS RESTREPO J. H., *et al.*¹⁰²

¹⁰¹ ARIAS RESTREPO, J. H; MARTÍNEZ, T.R y JARAMILLO CARMONA, M. Manual Técnico: Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) En la producción de frijol voluble. Medellín (Colombia): CTP Print Ltda, 2007. p. 168. ISBN 978-92-5-305827-3

¹⁰² Ibid

- **Caracterización del material Biosorbente.** La caracterización física y química del biosorbente es importante porque permite conocer la estructura y composición del material. De ella se puede deducir la disponibilidad superficial que tiene el material capaz de adsorber y la preferible afinidad por compuestos básicos cuando el material es ácido y viceversa.

En la Caracterización Física, el análisis morfológico a través del Escaneo Microscópico de Electrones (SEM) ¹⁰³, permite conocer la estructura y porosidad de la superficie del material biosorbente. El microanálisis de rayos X de energía dispersiva (MEB / EDX) permite conocer el porcentaje de oxígeno, carbono y de heteroátomos presentes en el material biosorbente.

La Caracterización Química, describe la fuerte influencia de la química superficial del biosorbente en el proceso de adsorción. Según Leon y Radovic¹⁰⁴, el alto contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, le dan al material biosorbente características ácidas, básicas, u óxido reductoras. El material también puede presentar características anfóteras. Para este tipo de caracterización, se recurre a diferentes técnicas. Entre ellas se encuentra la titulación ácido-base (método de Boehm), que permiten determinar sitios activos en el material, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) que permite de manera útil identificar y analizar grupos funcionales, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), titulaciones potenciométricas y descomposición con temperatura programada de CO y CO₂ (DTP).

De acuerdo a Boehm¹⁰⁵, las superficies ácidas, presentan grupos carboxilo (RCOOH), anhídridos de ácidos carboxílicos ((RCO)₂O), lactonas (RCOOR), lactoles (RCOOOH) y grupos hidroxilo de carácter fenólico (ROH).

¹⁰³ AZOUAOU, N., *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *En: Journal of Hazardous Materials*, 2010. no. 184, p. 126–134.

¹⁰⁴ LEON Y LEON, C. A., and RADOVIC, L. R. *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*. New York: Marcel Dekker. 1993. pp. 213-310. Citado por: BRICEÑO, Nelson O; GUZMÁN, Martha Y. y DÍAZ José de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos: Caracterización por diferentes técnicas. *En: Revista Colombiana de Química*, 2007. Vol. 36. no. 1.

¹⁰⁵ BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. no. 40. 145-149.

Un método usado en la caracterización y cuantificación de estos grupos funcionales es el propuesto por Boehm¹⁰⁶, donde se emplean bases de diferente fuerza y se asume que los grupos ácidos débiles no interactúan con bases débiles; “la diferencia en la acidez permite clasificar los grupos de acuerdo con la base con que se titulan; sin embargo para un grupo funcional dado dicha acidez depende de su ambiente químico, razón por la que se encuentra que un grupo funcional en particular puede abarcar un rango amplio de valores de pK_a ”¹⁰⁷.

4.3.5.2 Proceso de Biosorción. El proceso de la Biosorción consiste en una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene especies disueltas (sorbato que en este caso son iones metálicos) a ser sorbidas. Por razones de afinidad, el sorbato es atraído y retenido en la superficie del biosorbente por diferentes mecanismos mencionados anteriormente en el capítulo de adsorción.

Según afirma Volesky¹⁰⁸, la Biosorción de ciertos metales depende de factores como el número de sitios en el material biosorbente, la accesibilidad de los sitios, el estado químico de los sitios y la afinidad entre el sitio y el metal.

Apenas inicia la retención del metal, el proceso continúa hasta alcanzar el equilibrio entre la cantidad de sorbato unido al sólido o biosorbente y su cantidad restante en la solución. Los resultados del proceso de adsorción varían de acuerdo al grado de afinidad entre el biosorbente y el sorbato.

4.3.5.3 Factores en el proceso de Biosorción. Según Srivastava y Goyal¹⁰⁹, los factores a tener en cuenta como condiciones experimentales y/o que afectan el proceso de Biosorción son tamaño de partícula, cantidad de material, concentración del metal en ppm, tiempo de contacto, pH y temperatura. Los datos obtenidos deben ser tabulados y analizados estadísticamente.

¹⁰⁶ BOEHM, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. New York: Academic Press. 1966. pp. 179-274. Citado por: Briceño, Nelson O; Guzmán, Martha Y., y Díaz José de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos: Caracterización por diferentes técnicas. En: Revista Colombiana de Química, 2007. Vol. 36. no. 1.

¹⁰⁷ CONTESCU, A., *et al.* Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*. 1997. 35(1) 83. Citado por: Briceño, Nelson O; Guzmán, Martha Y., y Díaz José de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos: Caracterización por diferentes técnicas. En: Revista Colombiana de Química, 2007. Vol. 36. no. 1.

¹⁰⁸ VOLESKY, B; KRATOCHVIL, B and SCHIEWER S. Biosorption process for heavy metal removal. New York: In Lovley DR (ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 1999. Citado Por: SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. *Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater*. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag, 2010, p 47. (serie Environmental Science and Engineering).

¹⁰⁹ SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. *Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 147. (serie Environmental Science and Engineering).

- **Efecto del tamaño de Partícula.** Según Leyva¹¹⁰, el tamaño de partícula es un factor importante que tiene una influencia significativa en la cinética de Biosorción. A medida que se reduce el tamaño de partícula aumenta la disponibilidad del área superficial del material y se presenta un aumento en los sitios activos y la eficacia de adsorción de los iones metálicos. Los tamaños de partícula generalmente varían entre 105 μm , 210 μm y 420 μm , pero estos valores dependen del tipo de material a usar como biosorbente y el diseño experimental que se realice.

El volumen, área de los poros y la composición química del biosorbente también afectan el proceso de Biosorción.

- **Efecto de la dosificación de material.** La cantidad de biomaterial parece influir en el grado de adsorción de los iones metálicos. Según Srivastava y Goyal¹¹¹, generalmente el porcentaje de sorción es proporcional a la dosificación del biomaterial indicando eficiencia en el proceso. Sin embargo, hay un punto en el que un mayor aumento en la dosis no significa un aumento en la eficiencia de adsorción. Esto es debido a que el material tiene un punto de saturación en el que no puede retener más iones metálicos. Esta dosificación de material generalmente varía entre 1g - 6g.
- **Efecto de carga superficial y punto de carga cero.** La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución ayuda a explicar la sorción de iones y el mecanismo de sorción. Para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero, que corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de H^+ y OH^- retenidos sobre la superficie son iguales en el punto de carga cero y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al punto de carga cero, neutra cuando el pH es igual al punto de carga cero y negativa para valores de pH mayores al punto de carga cero. El punto de carga cero de un sorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos.¹¹²
- **Efecto de la concentración del metal.** Generalmente la eficiencia de la biosorción, aumenta en el inicio del proceso, sin embargo, un mayor aumento en la concentración de metal puede disminuir la eficiencia de la adsorción.

¹¹⁰ LEYVA, R. R. Importancia de la adsorción en fase líquida. En sólidos porosos. Universidad de los Andes. 2007.

¹¹¹ Ibid

¹¹² LEYVA, R. R. Importancia de la adsorción en fase líquida. En sólidos porosos. Universidad de los andes. 2007. Citado por: RAMOS RINCON, J. M. Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. En: Universidad Nacional de Colombia, 2010. p. 128.

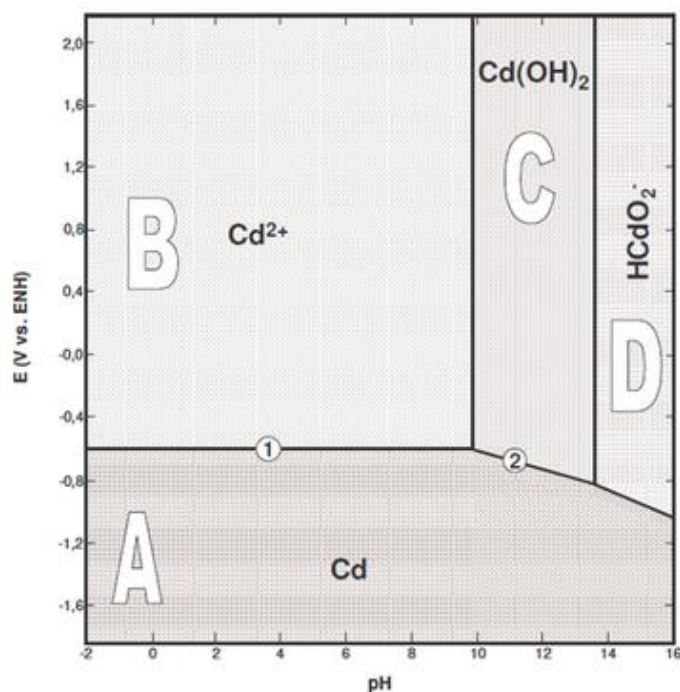
- **Efecto del tiempo de contacto.** En diversos estudios se analiza el efecto que tiene el tiempo de contacto en el proceso. Es así como Guangqun Tan, Dan Xiao ¹¹³ ha identificado que inicialmente hay un aumento de adsorción proporcional al tiempo de contacto hasta que no hay sitios de unión libres y se alcanza el punto de saturación. Cualquier incremento adicional en tiempo de contacto no da lugar a un aumento en la eficacia de adsorción. Este factor es fundamental para analizar la cinética de la Biosorción. El tiempo de contacto generalmente varía entre 10 min y 1 h.
- **Efecto del pH.** El pH de la solución, es al parecer el parámetro más importante en Biosorción. Según Srivastava y Goyal¹¹⁴, el pH rige una serie de fenómenos como sitio de disociación, solubilidad, movilidad, y química de la solución de los iones metálicos. A valores de pH diferente, los sitios de unión son diferentes. El registro del pH se hace necesario puesto que pueden ocurrir reacciones desconocidas entre los iones metálicos y el biomaterial que pueden modificar el alcance normal del comportamiento del metal.

La máxima adsorción de Cadmio (II) se encuentra generalmente en el rango de pH 6.5-7.5. De acuerdo al diagrama de Pourbaix (Figura 7) que relaciona el pH y la especie de Cadmio que prevalece, las soluciones de Cadmio no pueden estar a un pH superior a 10 puesto que por encima de este valor no se garantizan los dos estados de oxidación del metal y posiblemente este pueda precipitarse lo que afectaría considerablemente el proceso de Biosorción.

¹¹³ GUANGQUN TAN, Dan Xiao. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. En: Journal of Hazardous Materials (2009). no 164. p. 1359–1363.

¹¹⁴ SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 147. (serie Environmental Science and Engineering).

Figura 7: Diagrama de Pourbaix para el sistema Cadmio-Agua



Fuente: <URL: <http://engenhamentos.blogspot.com/2011/09/diagramas-de-pourbaix.html>>

- **Volumen (L).** Es importante la precisión de volúmenes en las diluciones a realizar teniendo en cuenta el diseño experimental y la solución madre.
- **Efecto de la temperatura.** De acuerdo a varios estudios de adsorción, y según Srivastava y Goyal¹¹⁵, en el rango de 20-35 °C, la temperatura no parece influir en el desempeño de la Biosorción.

4.3.5.4 Capacidad de Adsorción. Para que se dé el contacto y posterior equilibrio entre el biosorbente y el sorbato en solución acuosa es importante determinar el método. Los experimentos para este proyecto se realizaron por el método Batch¹¹⁶ o discontinuo que consiste en poner en contacto el biosorbente con la solución del metal, mantener una mezcla homogénea en agitación para que se dé la adsorción y separación por filtración para posterior análisis.

¹¹⁵ Ibid., p. 50.

¹¹⁶ SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, p. 147. (serie Environmental Science and Engineering).

La adsorción del metal por biosorbente se determina con la ecuación de balance de masas¹¹⁷:

$$q_e = \frac{V * (C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

En la ecuación anterior q_e , es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg metal / g de peso seco de material adsorbente); V , corresponde al volumen de la solución de metal de contacto (batch) con el biosorbente (l); C_o , es la concentración inicial del metal en la solución (mg / l), C_e , es la concentración final o de equilibrio del metal en la solución (mg / l) y m , corresponde a la masa de biosorbente en seco añadido (g). Para calcular la tasa de adsorción o porcentaje de remoción de sorbato ($Re(\%)$)¹¹⁸ se considera la $C_r^{(***)}$, que es la concentración residual del sorbato en la solución (mg/l):

$$Re(\%) = \frac{(C_o - C_r) * 100}{C_o} \quad (2)$$

4.3.5.5 Equilibrio. La distribución de los iones metálicos en el biosorbente y la solución de metal, cuando el sistema está en equilibrio, es importante en la determinación de la capacidad máxima de adsorción del biosorbente. La capacidad de adsorción y afinidad entre los sitios activos del biosorbente y los iones metálicos (indicada por las constantes de cada modelo) generalmente se analiza o representa por medio de los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir.

- **Isoterma de Freundlich.** El modelo de isoterma de Freundlich describe una adsorción física. Propone que la adsorción se realiza por múltiples capas con una distribución energética de los sitios activos sobre superficies heterogéneas, acompañado por interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación de Freundlich¹¹⁹ describe los datos de equilibrio y tiene la forma :

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

(***) $C_r = C_e$

¹¹⁷ AZOUAOU, N., *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 184, p. 126–134.

¹¹⁸ LI, Q; CHAI, L. and QIN, W. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms. En: Chemical Engineering Journal, 2012. no. 197, p. 173-180.

¹¹⁹ ÖZER, A. and PIRINCCI, H.B. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. En: Journal of Hazardous Materials, 2006. no. B137, p. 849-855.

En la anterior ecuación q_e , es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg metal / g de peso seco de material adsorbente); C_e representa la concentración del metal que permanece en la solución (mg/l) y K_f y n son constantes empíricas.

La capacidad de biosorción [K_f (Mg / g)] y la intensidad (n) se calcula a partir de la intersección y la pendiente del isoterma de Freundlich, respectivamente y estas representan la mayor eficiencia de sorción del biosorbente.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (4)$$

- **Isoterma de Langmuir.** El modelo de isoterma de Langmuir sugiere que la adsorción se produce en una superficie homogénea por monocapa. Esto quiere decir que existen sitios individuales fijos y que cada uno adsorbe igualmente solo una molécula. Además, el modelo asume energías uniformes de adsorción sobre la superficie y no trans migración del adsorbato.

La ecuación de Langmuir¹²⁰ tiene la forma general:

$$q = \frac{b * q_e * C_e}{1 + b * C_e} \quad (5)$$

En ella, C_e representa la concentración de equilibrio del metal que permanece en la solución (mg/l); q la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio y q_e y b , son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad de adsorción (mg/g) y la energía de adsorción (l / mg), respectivamente.

q_e y b , se determinan a partir de la pendiente y la intersección del isoterma de Langmuir, respectivamente.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_e * b} + \frac{C_e}{q_e} \quad (6)$$

¹²⁰ AL-ANBER, Z.A. and MOHAMMED ABU, D. M. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. En: Journal of Hazardous Materials, 2008. no. 151, p. 194-201.

4.3.5.6 Cinética. La cinética se realiza para determinar la velocidad con la que el metal o sorbato es removido de la solución acuosa. Los modelos más utilizados para describir el comportamiento de los procesos de adsorción, son el modelo cinético de pseudo primer orden, el modelo de pseudo segundo orden y el modelo de difusión intraparticular.

El modelo de *pseudo primer orden*¹²¹ se basa en la transferencia de masa entre la fase líquida y el biosorbente. Este modelo se define por medio de la ecuación que aparece a continuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (7)$$

En esta ecuación, q_e y q_t representan la capacidad de sorción en el equilibrio y en el tiempo t y K : la constante de velocidad (1/min).

La forma lineal del modelo de pseudo primer orden es:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log(q_e) - k_1 * t}{2.303} \quad (8)$$

El modelo de *pseudo segundo orden*¹²² se define matemáticamente a través de la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Su forma lineal es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

En este modelo, q_t representa la cantidad de metal adsorbido (mg/g); t , el tiempo (min), q_e , es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g) y k_2 es la constante de la ecuación (g/mg-min). Al graficar t/q_t vs t , se puede obtener el valor de k_2 .

¹²¹ AWWAD, Akl M. and SALEM, Nidá M. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (Eriobotrya japonica) leaves. En: Journal of Saudi Chemical Society, 2011, p. 1-8.

¹²² KUMAR, Upendra y BANDYOPADHYAY, Manas. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. In: Bioresource Technology. June, 2005. no. 97, p. 104–109.

El modelo de *difusión intraparticular*¹²³ se define matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = K_p * t^{0.5} + C \quad (11)$$

donde K_p ($\text{meq g}^{-1} \text{ h}^{-0.5}$) representa la constante de velocidad de difusión intraparticular y C es una constante.

De acuerdo con este modelo, una gráfica de q_t en función de $t^{0.5}$ debe ser lineal si la difusión intrapartícula está involucrada en el proceso de adsorción. Para el modelo de difusión intrapartícula se considera que la velocidad del proceso de adsorción se limita solamente por la difusión intrapartícula si la correlación pasa a través del origen ($C=0$), de lo contrario algunos otros mecanismos además de la difusión intraparticular están participando en el proceso.¹²⁴

4.3.6 Determinación de metales

“Los metales presentes en agua potable y residual, se pueden determinar utilizando métodos de absorción atómica, de plasma de acoplamiento inductivo o colorimétricos, aunque estos son de menor precisión y sensibilidad. Los métodos de absorción incluyen técnicas electrotérmicas y de llama. En general, los métodos de llama se aplican en el caso de concentraciones moderadas en sistemas de matrices simples y complejas”¹²⁵.

En algunos equipos la lectura de las concentraciones es directa y por tanto no es necesario realizar curvas de calibración de absorbancia vs concentración.

La concentración de cada metal se calcula en microgramos por litro para elementos traza y en miligramos por litro para metales más corrientes. Si la muestra ha sido diluida el resultado se multiplica por el factor de conversión apropiado.

¹²³ AHMAD; MOHD, Azmier and ALROZI, Rasyidah. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. In: Chemical Engineering Journal, 2011. no. 171, p. 510– 516. Citado por: AGUDELO VALENCIA, Rafael Nikolay y HUSSERRI, Johanna. Evaluación de la remoción de sales por medio del uso de fibras de *Furcraea bedinghausii* (fique) y fibras de fique modificadas químicamente. 2013, p. 19.

¹²⁴ Ibid., p. 9.

¹²⁵ APHA; AWWA and WPCF. Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos S.A. ediciones. Edición 17.

4.4 MARCO LEGAL

Tabla 7. Parámetros permisibles de Cadmio en el agua de acuerdo a su uso

USOS	NORMATIVIDAD COLOMBIANA	EPA-ATSDR	OMS
Valor máximo permisible para el agua potable y concentraciones ambientales	Decreto 475/1998 y Resolución 2115/2007 (MAVDT) : 0,003 mg/l	ASRDR: Agua potable: 0,005 mg/L ó 5ppb	Agua potable: 0,003 mg/L
Uso agrícola	0.01 mg/l	-	0.01 mg/l
Uso pecuario	0,05 mg/l	-	-
Preservación de flora y fauna, en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas o estuarinas	0,01 mg/l	-	
Vertimientos	Resolución 3956/2009 (SDA) para fuentes superficiales : 0,0002 mg/l (Tramo 1) y 0,001 (Tramo 2,3 y 4)	-	-
	Resolución 3957/2009 (SDA) para alcantarillado : 0.02 mg/l.		

5. DISEÑO METODOLÓGICO

La presente investigación es cuantitativa y de tipo experimental. De acuerdo al planteamiento del problema se espera dar respuesta a la pregunta: ¿Puede ser la VFCR, un material potencialmente útil para la remoción de cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa mediante el proceso de biosorción?

5.1 MATERIALES Y METODOS

Esta investigación se basó en los Métodos Normalizados para el análisis de agua potable y residual¹²⁶ elaborados por: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) y Water Pollution Control Federation (WACF). El material fué molido en el molino industrial IKA universalmühle M20.

El análisis del espectro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR se realizó en el equipo espectrómetro SHIMADZU IRPrestige-21 con un rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

El pH en los diferentes experimentos se midió con el potenciómetro Handylab pH11 SCHOTT. La titulación para determinar los sitios activos se realizó con el titulador automático Titrino Plus Metrohm 877 por el método de Boehm¹²⁷.

Los procesos de agitación se realizaron en plancha con control de temperatura tiempo y velocidad de la marca KASAI Heidolph.

Los análisis de cadmio (Cd^{2+}) se realizaron en el equipo Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 300, por el Método Directo de Llama de aire acetileno.

5.2 PROCESO PRELIMINAR

5.2.1 Adecuación de la VFCR. Por lo general, el material que se utiliza en los procesos de Biosorción se lava repetidamente con agua, se seca (en varios casos en hornos eléctricos) y posteriormente el material es triturado y tamizado a través de tamices de malla de cobre de diferentes tamaños. El proceso de triturado y tamizado se realiza porque el tamaño de partícula tiene una influencia significativa en la cinética de la Biosorción. Con el material triturado se aumenta su área de contacto o desarrollo superficial¹²⁸ y esto puede contribuir en una mayor retención del sorbato.

Para el presente proyecto, la VFCR fué secada al sol, triturada, tamizada y se recolectó el material con un diámetro de partícula <425 micras. El paso de lavado repetitivo con agua y secado de material en horno eléctrico no se realizó teniendo en cuenta el valor del recurso hídrico y la viabilidad en caso de que la VFCR sea implementada a nivel industrial.

¹²⁶ APHA; AWWA and WPCF. Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos S.A. ediciones. Edición 17.

¹²⁷ BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon. 2002. 40 145-149.

¹²⁸ SIENKO, Michell J. y PLANE, Robert A. Química. Traducido por: Federico Portillo García. 3 ed. Madrid. Aguilar, 1965. 641 p.

5.2.2 Caracterización del material biosorbente. Para conocer la composición de la VFCR, se realizó una caracterización química del material. En ella, se determinó el pH en el punto de carga cero¹²⁹, los sitios activos y los grupos funcionales que predominan sobre la superficie del material. Para determinar el pH en el punto de Carga Cero, se pesaron diferentes cantidades de material biosorbente (0,25g; 0,5 g; 0,75 g; 1 g y 1,5 g) y se colocaron en recipientes con adición de NaCl 0,1 M. Estos se dejaron tapados de 2 a 5 días y luego se determinó el pH de cada solución. Por último se graficaron los valores de la masa con respecto al pH.

Para la determinación de sitios activos se siguió el método propuesto por Boehm. En este, una cantidad de material biosorbente se puso en contacto con una solución básica (hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N), y otra cantidad con una solución ácida (Ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N). El pH de estas soluciones se determinó previamente al contacto. Pasados 5 días, estas soluciones se filtraron. El filtrado básico se tituló con HCl y el ácido con NaOH. Por último se registró el pH final de las soluciones. De los resultados obtenidos, se posibilitó la deducción en cuanto a si el material es predominantemente ácido o básico y por ende su mayor afinidad por los iones metálicos.

La determinación de los grupos funcionales que predominan sobre la superficie del material, se realizó mediante la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

5.2.3 Preparación de la solución madre o solución stock. La solución de cadmio (Cd^{2+}) se preparó disolviendo cloruro de cadmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) en agua desionizada. La concentración inicial calculada fue de 200 ppm. Con el fin de disminuir el margen de error, este resultado fue corroborado a través de una dilución (1 ppm) y posterior análisis en el equipo Espectrómetro de Absorción Atómica por el Método Directo de llama de aire acetileno.

¹²⁹ MOHAMED, F. SH.; KHATER, W. A and MOSTAFA, M. R. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. Chem. Eng. J, 2006. no. 116. p. 47-52.

5.3. CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN

Para evaluar las mejores condiciones a las cuales se efectúa el proceso de retención de Cadmio (Cd^{2+}) sobre la VFCR, se aplicó un diseño experimental (a través del software Design Expert 7.0) de tipo central compuesto teniendo como factores estudiados el pH en dos niveles correspondientes a pH 4 y pH 8 y la concentración de cadmio en dos niveles correspondientes a 50 y 100 ppm. Los demás factores controlables se mantuvieron como constantes en la totalidad de los experimentos. A partir de los resultados del diseño experimental, se implementó la metodología de superficie de respuesta. Esta metodología constituyó una estrategia experimental y de análisis que permitió determinar el punto óptimo, es decir, las condiciones a las cuales el proceso de adsorción ocurrió con mayor eficiencia.

La superficie de respuesta describe el comportamiento del porcentaje de remoción sobre la región experimental o espacio delimitado por los niveles de los factores estudiados y puede ser representada matemáticamente a través de la siguiente ecuación:

% de remoción

$$\begin{aligned} &= a + (b * pH) + (c * [Cd]) - (d * pH * [Cd]) + (e * pH^2) - (f * [Cd]^2) \\ &- (g * 10^{-3} * pH^2 * [Cd]) + (h * 10^{-3} * pH * [Cd]^2) \end{aligned}$$

De cada uno de los experimentos se debe conocer su concentración inicial. Después de realizar la nivelación de pH y medición de la conductividad en cada uno de los experimentos (pH y conductividad inicial), se añade 1 g de vaina previamente adecuada y se mantienen bajo agitación magnética hasta que se cumpla el tiempo establecido de 1 hora. Después, la solución de cada uno de los experimentos debe ser filtrada y el material biosorbente retenido en filtro de papel cuantitativo. Al filtrado se le mide el pH y la conductividad (pH y conductividad final).

Las determinaciones de cadmio en solución, se realizan siguiendo los procedimientos establecidos en los métodos normalizados para el análisis de agua potable y residual. Los iones metálicos se analizan mediante diversos instrumentos analíticos. De acuerdo a los métodos normalizados y a la disponibilidad instrumental, las lecturas de concentración de Cadmio, se realizan en el Espectrómetro de Absorción Atómica por el Método Directo de llama de aire acetileno.

Los datos obtenidos en el proceso permiten calcular q_e (mg/g) y el porcentaje de remoción de cadmio (%Re). De esta manera se determinan las condiciones óptimas en las que se registra una adsorción más eficiente y mediante las cuales se podrá dar cumplimiento a los demás objetivos específicos del proyecto.

5.4. EQUILIBRIO DEL PROCESO

Con el objetivo de determinar la distribución de los iones metálicos sobre la superficie de la VFCR, se realizaron los experimentos en discontinuo o Batch y bajo las condiciones óptimas obtenidas en la determinación de la capacidad de biosorción. En este proceso se varió la masa de la VFCR para cada uno de los experimentos realizados (0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 0,9 y 1 g) con el fin de evaluar el punto de equilibrio o de saturación del material biosorbente en la retención de Cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa. Finalmente, se determinó el modelo de isoterma que más se ajustó a los resultados obtenidos a través de las ecuaciones correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir descritas en el numeral 4.3.5.5.

5.5. COMPORTAMIENTO CINÉTICO

Para el cumplimiento de esta evaluación, se realizaron los experimentos por el método discontinuo o Batch y bajo las condiciones óptimas de operación. Estas condiciones fueron 50 ppm de Cd^{2+} , pH 8, 1 g de material y 200 rpm. A cada uno de los experimentos le correspondió un determinado tiempo de agitación. Este correspondió a 1,2,3,4,5,15 30 y 60 minutos. Para el análisis de los resultados se utilizaron las ecuaciones de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de difusión intraparticular señalados en el numeral 4.3.6.6.

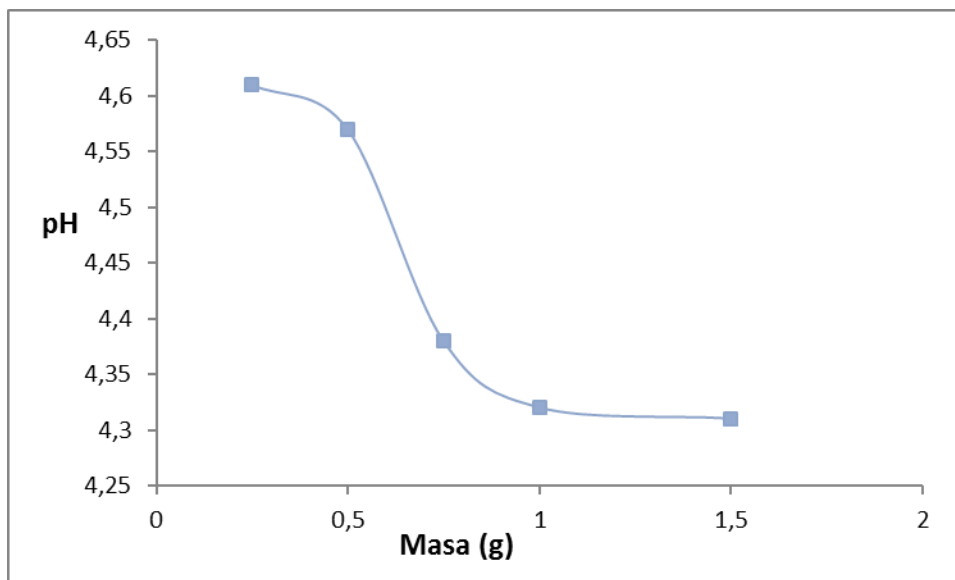
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

6.1.1 Sitios Activos. En la determinación de sitios ácidos y básicos, se encontró que el material tiene características ácidas. Conforme a este resultado y a lo que se describe en el numeral 4.3.6.1 en lo propuesto por Boehm, se podría afirmar que la superficie de la VFCR, presenta grupos carboxilo (RCOOH), anhídridos de ácidos carboxílicos ($(\text{RCO})_2\text{O}$), lactonas (RCOOR), lactoles (RCOOOH) y grupos hidroxilo de carácter fenólico (ROH).

6.1.2 Determinación de pH en el punto de Carga Cero. La Figura 8 muestra la carga superficial de la VFCR. Es posible observar que el pH en el punto de carga cero, es el punto en el cual el pH se hace constante. En ese punto la superficie del biosorbente es neutra porque las concentraciones de H^+ y OH^- biosorbidas sobre la superficie son iguales. El pH del punto de carga cero obtenido tiene un valor de 4,3 (Ver Anexo 1) lo que indica en términos generales un comportamiento ácido, confirmando lo obtenido en la determinación de sitios activos. Se encuentra que para los pH de la solución menor a 4,3, la carga del biosorbente será positiva y para pH mayores a este valor será negativa. Esto quiere decir que por encima de este pH se verá favorecida la biosorción del cadmio (Cd^{2+}) sobre la VFCR.

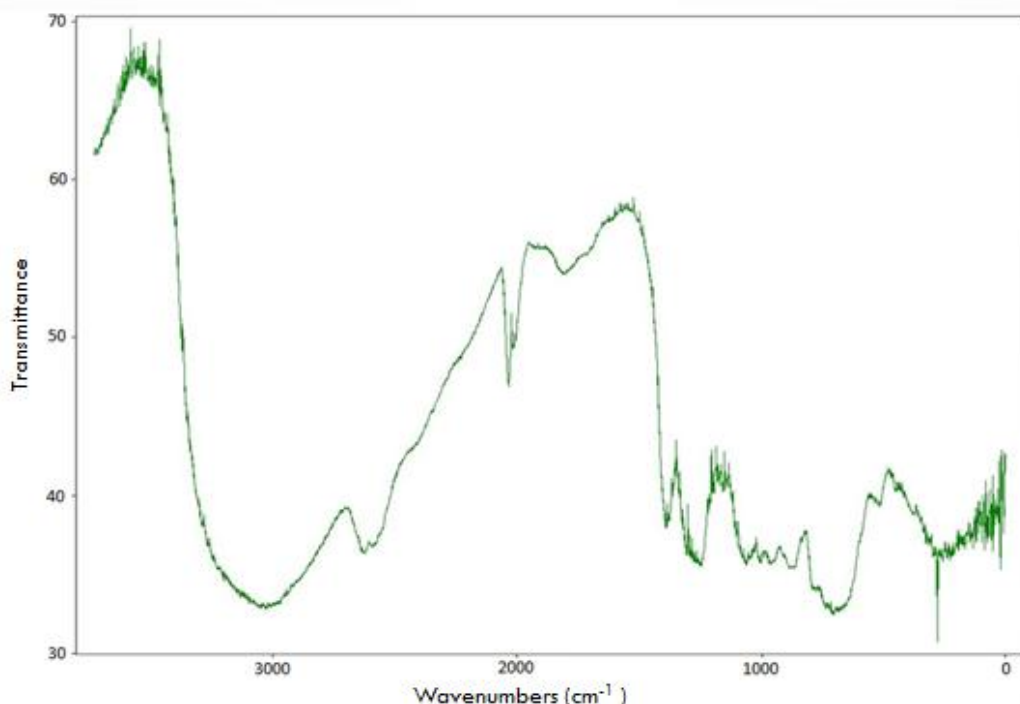
Figura 8. Determinación de pH en el punto de carga cero



Fuente: Johana Franco

6.1.3 Identificación de grupos funcionales en la superficie del material. En la Figura 9, se muestra el espectro FTIR de la VFCR. En este se puede determinar que existe una señal de intensidad marcada en el punto 3040 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración del enlace O-H, proveniente de la lignina, se observa también que a una frecuencia de 2638 cm^{-1} se presenta una vibración simétrica correspondiente al enlace CH_3 proveniente del éter de la lignina. A una frecuencia de 2030 cm^{-1} se observa una señal débil producida por vibración del enlace C-O del acetal. A los 1380 cm^{-1} , de frecuencia se encuentra una banda relacionada con los grupos R-CH_3 que corresponde a la deformación simétrica del enlace C-H y por último a una frecuencia de 1263 cm^{-1} se presenta una vibración del enlace O-H.

Figura 9. Espectro FTIR del material adsorbente



Fuente: Johana Franco

La presencia de los grupos funcionales determinados por medio del análisis FTIR son los que le confieren al material la habilidad para adsorber algunos contaminantes. Para este caso específico la presencia de grupos OH facilita la adsorción de iones metálicos como el cadmio (Cd^{2+}).

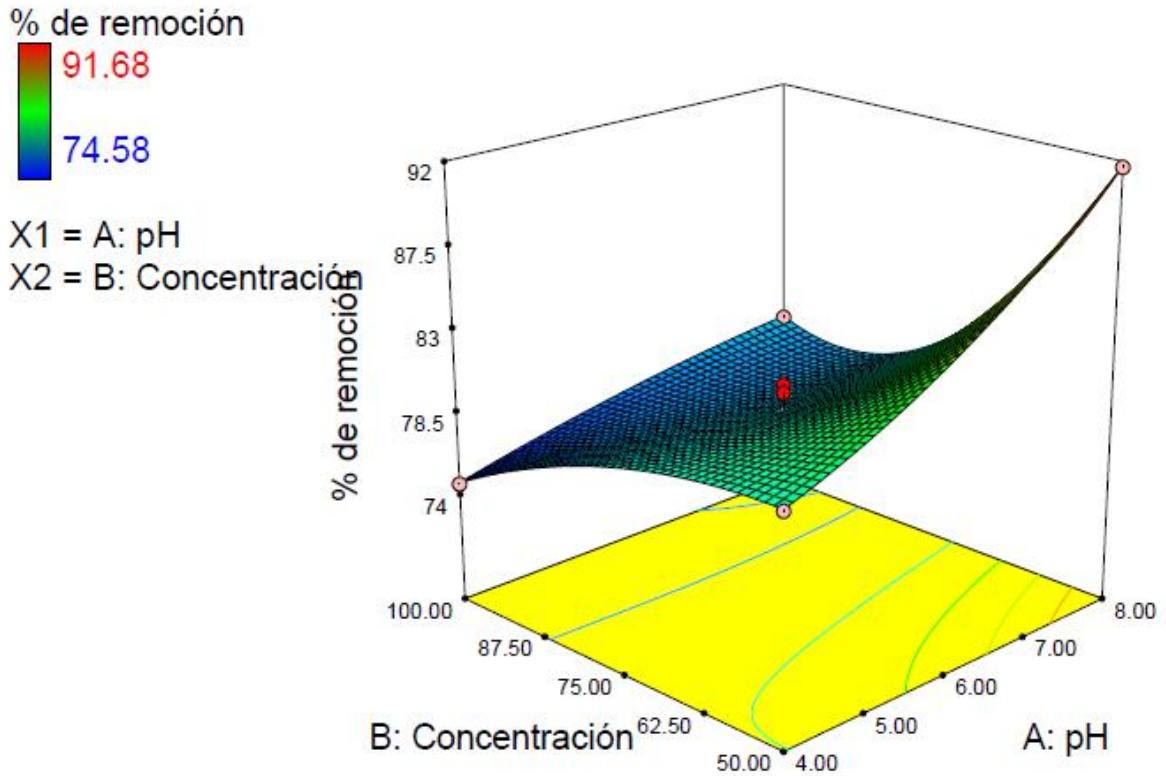
6.2. CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN

Como se mencionó en el numeral 5.3, con el propósito de analizar la influencia del pH y la concentración inicial de Cadmio (Cd^{2+}) en solución acuosa sobre la eficiencia del proceso de biosorción, se planteó un diseño experimental de tipo central compuesto. El pH de la solución acuosa fué variado entre 4 y 8, la concentración de cadmio en solución fue ajustada a valores entre 50 ppm y 100 ppm de Cd^{2+} . Los experimentos fueron realizados en modo batch.

En la Figura 10, se observa la gráfica de superficie de respuesta, que describe el comportamiento del porcentaje de remoción sobre la región experimental. Este porcentaje varió entre el 74.58 y el 91.68%. El pH es la variable que presenta la mayor afectación sobre la eficiencia del proceso. El punto óptimo de adsorción está a un pH de 8 y a una concentración inicial de 50 ppm. Este valor se obtiene a partir de la optimización realizada con base en la ecuación de la superficie de

respuesta obtenida (Ecuación 12). En este punto se obtiene una capacidad de adsorción de 2,29 mg/g y un porcentaje de remoción de Cadmio correspondiente a 91,68% (Ver Anexo 2).

Figura 10. Superficie de respuesta



Fuente: Johana Franco

La grafica anterior presenta una correlacion (R^2) de 0,984 y se puede representar matematicamente a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ de remoción} &= 22.04915 + (10.19179 * pH) + (1.80588 * [Cd]) - (0.35964 * pH * [Cd]) \\
 &+ (0.7139 * pH^2) - (0.013461 * [Cd]^2) - (8.10415 * 10^{-3} * pH^2 * [Cd]) \\
 &+ (2.78173 * 10^{-3} * pH * [Cd]^2)
 \end{aligned} \tag{12}$$

6.3. EQUILIBRIO DEL PROCESO

Para analizar el equilibrio del proceso se ensayaron los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir. Las constantes de los dos modelos fueron calculadas como se evidencia en la Tabla 8.

La comparación del coeficiente de correlación (R^2), permite determinar que el modelo de isoterma de adsorción que más se ajustó fue el de Freundlich con un R^2 de 0,993 contra un Langmuir de 0,955. Así mismo, las gráficas que representan los modelos de isoterma (Anexos 3 y 4), confirman un mayor ajuste al modelo de Freundlich debido a la linealidad que representa.

Tabla 8. Ecuaciones obtenidas correspondientes a los modelos de Isotherma

Sorbato	Freundlich	R^2	Langmuir	R^2
Cadmio (Cd^{2+})	$q_e = 2.86 * c_e^{0.46}$	0,993	$q = \frac{0,14 * 15,61 * C_e}{1 + 0,14 * C_e}$	0,955

Fuente: Johana Franco

Como se mencionó en el numeral 4.3.6.5, el comportamiento del proceso según el modelo de isoterma de Freundlich propone que la adsorción se realiza por monocapa con una distribución heterogénea energética de los sitios activos, acompañado por interacciones entre las moléculas adsorbidas.

En la ecuación de Freundlich se determinó que el coeficiente de capacidad K_f fue de 2,86 mg/g. Este valor es preciso en comparación con la capacidad de adsorción de 2,29 mg/g obtenida en el diseño experimental donde se determinaron las condiciones óptimas del proceso. Así mismo, se halló el coeficiente de intensidad (n) y se obtuvo como resultado el valor de 2,18 lo que indica una afinidad del proceso de adsorción debido a que algunos autores como Yardim¹³⁰ afirman que si el valor de la intensidad del proceso de adsorción está dentro de un rango entre 1 y 10 este se verá favorecido.

¹³⁰ YARDIM, *et al.* Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbón obtained from furfural. *En: Chemosphere*, 2003. no. 52, p 835-841. Citado por: RUBINOS GONZALEZ, David. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis de doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Farmacia. 789 p.

6.4. COMPORTAMIENTO CINÉTICO

En la evaluación del comportamiento cinético de la adsorción de cadmio, se pudo comprobar que a los 5 minutos de agitación, la VFCR remueve el 97,26 % de Cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa y ese es el tiempo que tarda el proceso en alcanzar el equilibrio de adsorción. Para los datos obtenidos en la cinética, se probaron tres órdenes correspondientes a pseudo primer, pseudo segundo y de orden difuso intraparticular. Los datos correspondientes se pueden evidenciar en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores correspondientes a los modelos cinéticos

Modelo cinético		Valores
Pseudo primer orden	$q_e (\text{meq g}^{-1})$	0,089
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0,244
	R^2	0,582
Pseudo segundo orden	$q_e (\text{meq g}^{-1})$	2,469
	$K_2 (\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1})$	3,379
	R^2	0,999
Difusión intraparticular	$K_p (\text{meq g}^{-1} \text{h}^{-0,5})$	0,165
	C	1,651
	R^2	0,504

Fuente: Johana Franco

De acuerdo a estos resultados, el modelo cinético que mejor representa el proceso es el de pseudo segundo orden. El resultado de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) presenta precisión al momento de ser comparado con la capacidad obtenida en el diseño experimental de 2,29 mg/g y en el equilibrio con un valor de 2,86 mg/g.

En el Anexo 5 se presenta la gráfica que relaciona el tiempo contra la concentración trazada a partir de los datos experimentales obtenidos durante los ensayos con el fin de evaluar el comportamiento cinético de la adsorción. En los Anexos 6, 7 y 8 se presentan las gráficas de las formas linealizadas de los tres modelos cinéticos a partir de las cuales se realizaron las correlaciones que dieron lugar a los datos presentados en la Tabla 9.

6.5. COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD Y TIEMPO DE ADSORCIÓN DE ALGUNOS MATERIALES RESIDUALES AGRÍCOLAS

La Tabla 10, presenta la capacidad y tiempo de adsorción de algunos estudios referenciados en los antecedentes de la presente investigación. Los estudios evidencian capacidades de adsorción superiores a la obtenida con la VFCR. Sin embargo, la VFCR presenta un tiempo de equilibrio inferior, lo que desde el punto de vista operativo resulta ser conveniente.

Tabla 10. Comparación de resultados entre estudios de biosorción

Sorbato	Biosorbente	Capacidad de adsorción obtenida (mg/g)	Tiempo de equilibrio en adsorción (min)	Referencia
Cd (II)	Vaina de Frijol Cargamanto Rojo (VFCR)	2,29	5	Presente Estudio
	Cáscara de haba	147.71	180	131
	Cáscara de guisante	118.91	180	
	Hojas de higo	103.09	240	
	Cáscara de níspero	98.14	180	
	Cascarilla de arroz	8,58	240	132
	Sedimento de café	15,65	120	133
	Bagazo	335.57	15	134
	Salvado de trigo	15,71	25	135
	Corteza de eucalipto	14,53	25	136
	Caña de maíz	3,39	30	137
	Cascara de frijol mungo	35,41	15	138

Fuente: Johana Franco

¹³¹ BENAÏSSA, H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials, 2006. no. 132, p. 189–195.

¹³² KUMAR, U. and BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. En: Bioresource Technology, 2006. no. 97, p.104-109.

¹³³ AZOUAOU, *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 184, p. 126–134.

¹³⁴ LI, Q; CHAI, L. and QIN, W. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms. En: Chemical Engineering Journal, 2012. no. 197, p. 173-180.

¹³⁵ NOURI, L, *et al.* Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. En: Journal of Hazardous Materials, 2007. no. 149, p. 115–125.

¹³⁶ GHODBANE, I, *et al.* Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. En: Journal of Hazardous Materials, 2008. no. 152, p. 148–158.

¹³⁷ ZHENG, L., *et al.* Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk. En: Journal of Hazardous Materials. 2010. no. 176, p. 650–656.

¹³⁸ SAEED, A; IQBAL, M. y HÖLL, W. H. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk. En: Journal of hazardous materials. 2009. no. 168, p. 1467-1475.

7. CONCLUSIONES

A través de la caracterización química del material, se encontró que este posee características ácidas. La concentración de sitios ácidos es mayor que la de sitios básicos lo que permite que el cadmio (Cd^{2+}) se fije sobre la superficie de la VFRCR. El espectro FTIR denota la presencia de grupos funcionales que potencializan la capacidad de la VFRCR para la remoción de Cadmio (Cd^{2+}) presente en solución acuosa.

Los resultados del diseño experimental, señalan que el pH fue el factor que más afectó el proceso de biosorción dentro del rango de pH analizado. La variación en la concentración inicial de Cadmio (Cd^{2+}) en solución acuosa presenta una menor influencia en la eficiencia del fenómeno estudiado.

Los experimentos permiten determinar que el equilibrio del proceso puede ser representado con mayor precisión a través del modelo de isoterma propuesto por Freundlich. Este modelo típicamente describe modelos de adsorción física.

El comportamiento cinético del proceso se ve caracterizado por un periodo de adsorción muy corto (aproximadamente 5 minutos), momento a partir del cual es notoria que la concentración del sorbato tiende a estabilizarse en la solución acuosa en contacto con el adsorbente. Los datos experimentales se ajustan al modelo cinético de pseudo segundo orden.

El tiempo de adsorción es eficiente en comparación a otros materiales residuales agrícolas sin tratar, que aunque alcanzan capacidades de adsorción superiores a la del material analizado en este estudio, requieren de tiempos de contacto superiores para alcanzar la estabilidad del proceso.

La VFRCR, puede ser un material potencialmente útil en la remoción de cadmio (Cd^{2+}) presente en soluciones acuosas debido a las ventajas observadas en los experimentos que permitieron evaluar el comportamiento cinético del proceso de adsorción.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda analizar el proceso incrementando la cantidad de material en cada uno de los ensayos. Esto con el objeto de obtener la calidad de agua deseada en cumplimiento con los parámetros permisibles exigidos por la autoridad ambiental competente.

Desarrollar investigaciones siguiendo protocolos de modificación de materiales con el fin de incrementar la capacidad de adsorción de la VFCR.

Realizar experimentos que conduzcan a determinar el equilibrio del proceso a diferentes temperaturas para evaluar los parámetros termodinámicos del fenómeno.

Determinar si después del tratamiento el material genera o aporta materia orgánica a la solución acuosa.

Realizar estudios para evaluar la biodegradabilidad del material con el fin de establecer el tiempo de vida útil del mismo y el número de carreras o ciclos para los cuales el material puede ser empleado.

Realizar estudios de desorción de Cadmio (Cd^{2+}), en medio ácido, alcalino y en agua destilada, con el fin de evaluar la reutilización del material en ciclos de adsorción.

Realizar estudios que permitan evaluar la posibilidad de recuperar el cadmio adherido a la VFCR después de ser utilizada en el proceso de adsorción.

REFERENCIAS

- AGUDELO VALENCIA, Rafael Nikolay y HUSSERRI, Johanna. Evaluación de la remoción de sales por medio del uso de fibras de *Furcraea bedinghausii* (fique) y fibras de fique modificadas químicamente. 2013, p. 19.
- AL-ANBER, Z.A. and MOHAMMED ABU, D. M. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. En: Journal of Hazardous Materials, 2008. no. 151, p. 194-201.
- ANASTAS, T. T. and WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, New York: Oxford University Press, 1998.
- APHA; AWWA and WPCF. Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos S.A. ediciones. Edición 17.
- ARIAS RESTREPO, J. H; MARTÍNEZ, T.R y JARAMILLO CARMONA, M. Manual Técnico: Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) En la producción de frijol voluble. Medellín (Colombia): CTP Print Ltda, 2007. p. 168. ISBN 978-92-5-305827-3.
- AWWAD, Akl M. and SALEM, Nidá M. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves. En: Journal of Saudi Chemical Society, 2011, p. 1-8.
- AZOUAOU, N., *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 184, p. 126–134.
- BENAISSA, H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials. 2006. no 132, p. 189–195.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002. no. 40, p. 145-149.
- BRICEÑO, Nelson O; GUZMÁN, Martha y DÍAZ José de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos: Caracterización por diferentes técnicas. En: Revista Colombiana de Química, 2007. Vol. 36. no. 1.
- BROWN, P., *et al.* Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. En: Adv. Environ, 2000. no. 4, p. 19.
- COLOMBIA. PRESIDENCIA DE LA REPUBLICA. Decreto 2811 (18, diciembre, 1974). Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente. Bogotá D.E., 1974.

COLOMBIA. SECRETARIA DISTRITAL DE AMBIENTE. Resolución 3956 (19, Junio, 2009). Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados al recurso hídrico en el Distrito Capital. Bogotá D.C., 2009.

CORREA CERÓN, A. E. y CHAVEZ GUERRERO L. Producción y caracterización de carbón activado usando vaina de frijol: extracción de Cd^{2+} en solución acuosa. En: Ingenierías, 2010. no. 48 Vol. XIII, p. 8-15.

DEMIRBAS, Ayhan. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. En: Journal of Hazardous Materials. 2004. no. B109, p. 221-226.

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. En: Journal of Hazardous Materials. January, 2008. no 157, p. 220-229.

DOBLE. Mukesh and KRUTHIVENTI, Anil.Kumar. Green Chemistry and Engineering. Green Chemistry and Processes. USA: Elsevier Inc, 2007. 343 p. ISBN: 978-0-12-372532-5.

ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Evaluación de la Salud Pública. [En línea]. Diciembre 2013. Disponible en Internet: <URL: http://www.atsdr.cdc.gov/hac/pha/reports/isladevieques_02072003pr_es/cdb_p2.html>.

ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), Division of toxicology and environmental medicine. Detailed data table for the 2011 priority list of hazardous substances. September 2012. Available from internet: <URL:<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>>.

ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Priority List of Hazardous Substances. September 2012. Available from internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>.

ESTADOS UNIDOS, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium U.S. [Online]. September 2012. Available from Internet: <URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>.

Expediciones botánicas siglo XXI: Herbario Virtual. [En línea]. [Citado 19 Junio, 2013]. Disponible en:
<URL:http://aplicaciones2.colombiaaprende.edu.co/concursos/expediciones_botanicas/ver_herbarios_p.php?id=267&id_p=1358>

FEBRIANTO, Jonathan, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. En: Journal of Hazardous Materials. 2009. no. 162, p. 616-645.

FEDERACION NACIONAL DE CULTIVADORES DE CEREALES Y LEGUMINOSAS (FENALCE). Indicadores Sectoriales Frijol. [En línea]. Agosto 2010 [Citado 23 Junio, 2013]. Disponible en:
<URL:http://www.fenalce.org/archivos/situa_frijol.pdf>

FENALCE. Propiedades del frijol [En línea]. Abril-Junio 2012 [Citado 22 Junio, 2013]. Disponible en: <URL:http://www.fenalce.org/arch_public/bienestar101.pdf>.

FENALCE. Situación actual y perspectivas del cultivo de frijol. [En línea]. Colombia: Departamento de Información Económica y Estadística, 2011 [Citado 24 Junio, 2013]. Disponible en:
<URL:http://www.fenalce.org/archivos/Coyuntura_Frijol.pptx.pdf>
Frijol: Perfil de producto [En línea]. Santa Fe de Bogotá (Colombia): Corporación Colombia internacional. Abril-Junio 2000 [Citado 22 Junio, 2013]. Disponible en:
<URL:http://www.agronet.gov.co/www/docs_agronet/2005113154613_perfilfrijol8.pdf>

GHODBANE, I., et al. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. En: Journal of Hazardous Materials, 2008. no. 152, p. 148–158.

GUANGQUN, Tan y DAN, Xiao. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. En: Journal of Hazardous Materials. September, 2008. no. 164, p. 1359–1363.

GUPTA, V.K. y NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. En: Chemical Engineering Journal. 2012. no. 180, p. 81-90.

GUPTA, V.K., et al. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment - a Review. En: Environmental Science and Technology. October, 2009. vol. 39, p. 783-842.

INGLESAKIS, V. J. and POULOPOULOS. Adsorption, Ion exchange and Catalysis. Design of Operation and Environmental Applications. El sevier. P 31-33.

KUMAR, Upendra and BANDYOPADHYAY, Manas. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. En: Bioresource Technology. June, 2005. no. 97, p. 104–109.

- LEYVA RAMOS, R; BERNAL JACOME, L. A. and ACOSTA RODRIGUEZ, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. En: Separation Purification Technology. February, 2005. no. 45, p. 41-49.
- LI, Q; CHAI, L. and QIN, W. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms. En: Chemical Engineering Journal, 2012. no. 197, p. 173-180.
- LÓPEZ DELGADO, A; PÉREZ, C. and LÓPEZ, F.A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. En: Water Res. 1998. no.32, p. 989–996.
- MCCABE, W.L; SMITH, J.C. and HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering: Cap.25, McGraw-Hill, 5a edición, 1993.
- MEMON, J. R., *et al.* Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, Colloids Surf. En: B. Biointerfaces, 2008. no. 66, p. 260–265.
- MOHAMED, F. SH.; KHATER, W. A and MOSTAFA, M. R. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. Chem. Eng. J, 2006. no. 116. p. 47-52.
- MOUSSOUS, S., *et al.* Batch cadmium(II) biosorption by an industrial residue of macrofungal biomass (*Clitopilus scyphoides*). En: Chemical Engineering Journal. 2012. no. 197, p. 261–271.
- NAIYA, T.K; BHATTACHARYA, A.K. and DAS, S.K. Adsorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solution on activated alumina. En: J. Colloid interf. Sci, 2009. no. 333, p. 14-26.
- NOURI, L., *et al.* Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. En: Journal of Hazardous Materials, 2007. no. 149, p. 115–125.
- ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Hojas de información sobre sustancias químicas. En: OMS. Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición. Ginebra Suiza, 2006. p. 243-362. ISBN 92 4 154696 4.
- ÖZER, A. and PIRINCCI, H.B. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. En: Journal of Hazardous Materials, 2006. no. B137, p. 849-855.
- PÉREZ, J., *et al.* (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. Int. Microbiol., 5: 53-63.

POPA, Valentin I; STINGU, Alina Petronela and VOLF, Irina. Lignins and Polyphenols in Bioremediation. En: Bioremediation Technology. Recent Advances. India, Springer, 2010. p. 100-134.

RAMOS RINCON, J. M. Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. En: Universidad Nacional de Colombia, 2010. p. 128.

RÍOS BETANCOURT, M.J; QUIRÓS DÁVILA, J.E. y ARIAS RESTREPO, J.H. Frijol: Recomendaciones Generales para su siembra y manejo. [En línea]. [Citado 19 Junio, 2013]. Disponible en: <URL: http://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=ZiXT4hxZIEgC&oi=fnd&pg=PA3&dq=C LASIFICACION+TAXONOMICA+DEL+FRIJOL+CARGAMANTO&ots=hXLklqEELJ&sig=tBAT5s5TJBbT2KA_PVfcwSHB08k#v=onepage&q&f=false>

ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Purificación del agua. 2 ed. Bogotá D.C: Escuela Colombiana de ingeniería, 2006. p 331. ISBN 958-8060-66-4.

RODRIGUEZ REINOSO, F. and LINARES SOLANO, A. Chemistry and Physics of Carbon: a Series of Advances. New York: Ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc 1989.

RUBINOS GONZALEZ, David. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis de doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Farmacia. 789 p.

SAEED, Asma; IQBAL, Muhammad and HÖLL, Wolfgang H. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd^{2+} removal from aqueous solution by mungbean husk. En: Journal of Hazardous Materials. March, 2009. 168, p. 1467-1475.

SCHWEITZER, George and PESTERFIELD, Lester. The Aqueous Chemistry of the Elements. New York: Oxford University press, 2010. 434 p. ISBN 978-0-19-539335-4.

SIDNEY, John Gregg and K. S. W. SING. Adsorption, surface area, and porosity. London: Academic press, 1967. p. 371.

SIENKO, Michell J. y PLANE, Robert A. Química. Traducido por: Federico Portillo García. 3 ed. Madrid. Aguilar, 1965. 641 p.

SINGH, V., *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly (acrylamide) modified guar gum–silica nanocomposites. En: Separation and Purification Technology. 2009. no. 67, p. 251–261.

SRIVASTAVA, Shalini and GOYAL, Pritee. Novel biomaterials. Descontamination of toxic metals from wastewater. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag, 2010. 147 p. (serie Environmental Science and Engineering).

SUD, Dhiraj; MAHAJAN, Garima and KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. En: Bioresource Technology. February, 2008. no. 99, p. 6017–6027.

SUZUKY, M. Adsorption Engineering. Amsterdam: CHURCHILL, S.W, 1990. Vol. 25.

T. YANG, Ralph. Adsorbents. Fundamentals and Application. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. 425 p. ISBN 0-471-29741-0.

WANG, Fa Yuan; WANG, Hui and JIAN, Wei Ma. Adsorption of Cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent- Bamboo charcoal. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 177, p. 300-306.

YANG, J and VOLESKY, B. Modeling of the uranium-proton ion exchange in biosorption. En: Environment Science and Technology, 2000. p. 33, 4079.

ZHENG, L., *et al*. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk. En: Journal of Hazardous Materials, 2010. no. 176, p. 650–656.

ANEXOS

Anexo 1. Valores de pH para determinar el punto de carga cero

Masa VFCR (g)	pH final
0,25	4,61
0,5	4,57
0,75	4,38
1	4,32
1,5	4,29

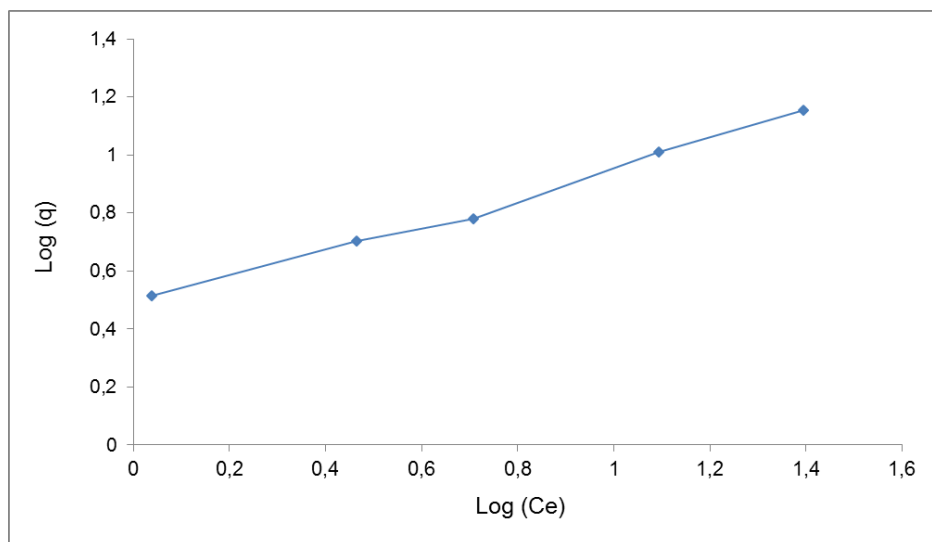
Fuente: Johana Franco

Anexo 2. Datos del diseño experimental

pH	Concentración inicial (mg/l) - Co	Concentración final (mg/l) - Ce	% de remoción	q (mg/g)
3,17	75	15,5	79,33	2,98
4	100	25,4	74,58	3,73
6	75	16,2	78,45	2,94
4	50	9,9	80,20	2,01
6	75	16,6	77,87	2,92
6	75	16,6	77,89	2,92
8,83	75	14,9	80,13	3,01
6	75	14,9	80,11	3,00
6	75	15,3	79,65	2,99
8	100	21,9	78,14	3,91
6	110,36	25,1	77,29	4,26
6	39,64	4,5	88,55	1,76
8	50	4,2	91,68	2,29

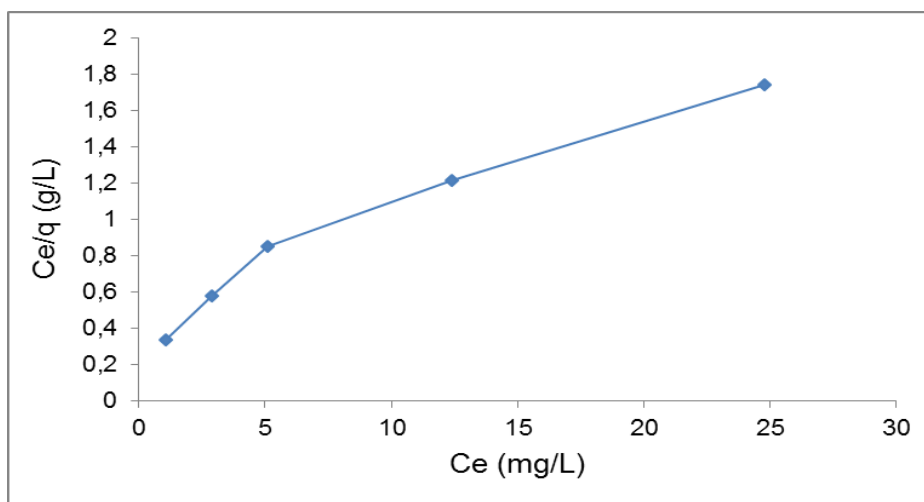
Fuente: Johana Franco

Anexo 3. Modelo de isoterma de Freundlich



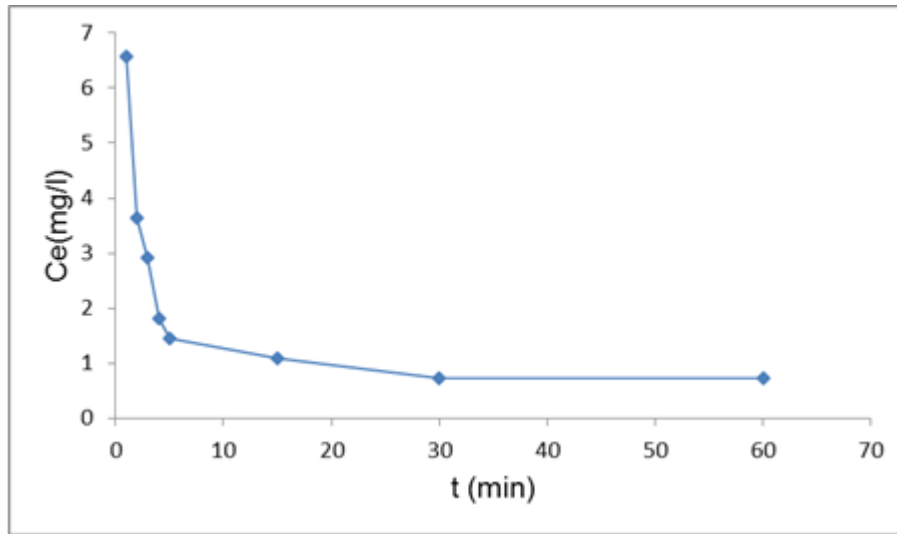
Fuente: Johana Franco

Anexo 4. Modelo de isoterma de Langmuir



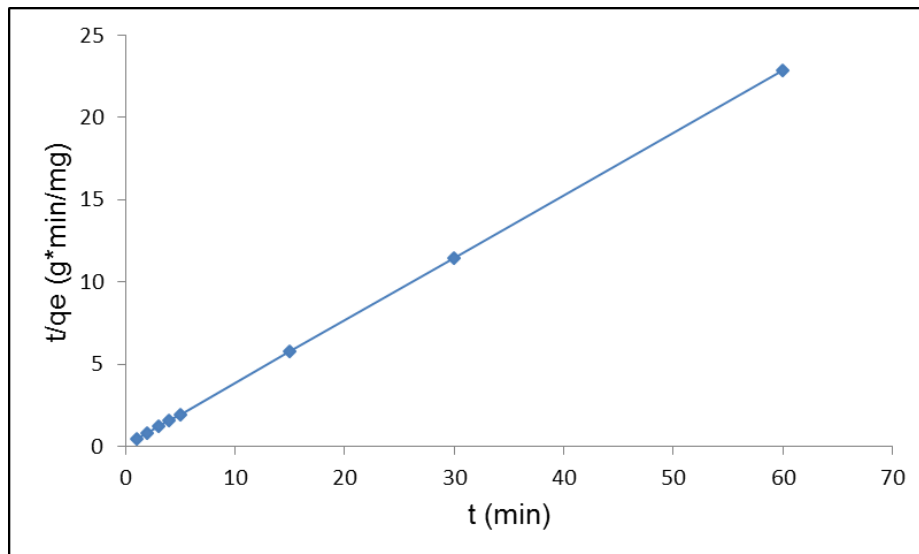
Fuente: Johana Franco

Anexo 5. Grafica de concentración de Cadmio (Cd^{2+}) contra tiempo



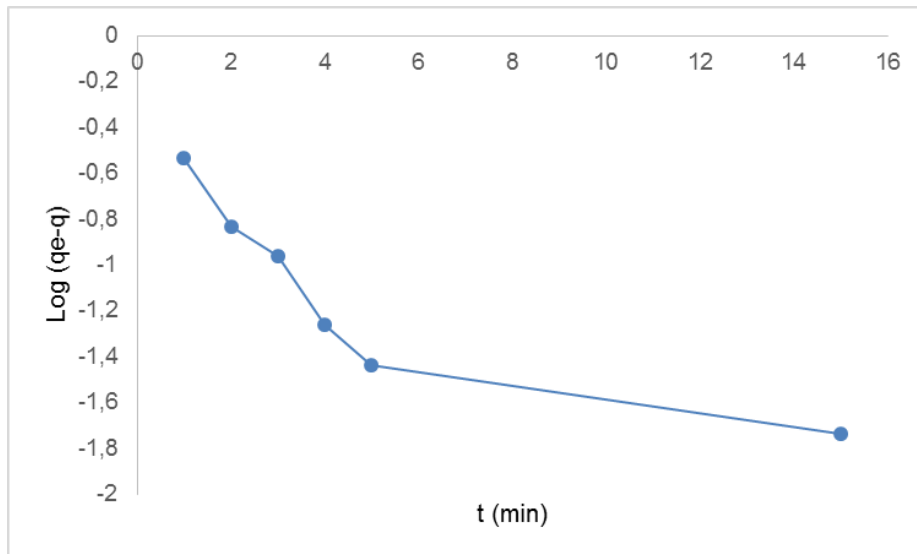
Fuente: Johana Franco

Anexo 6. Modelo cinético de pseudo segundo orden.



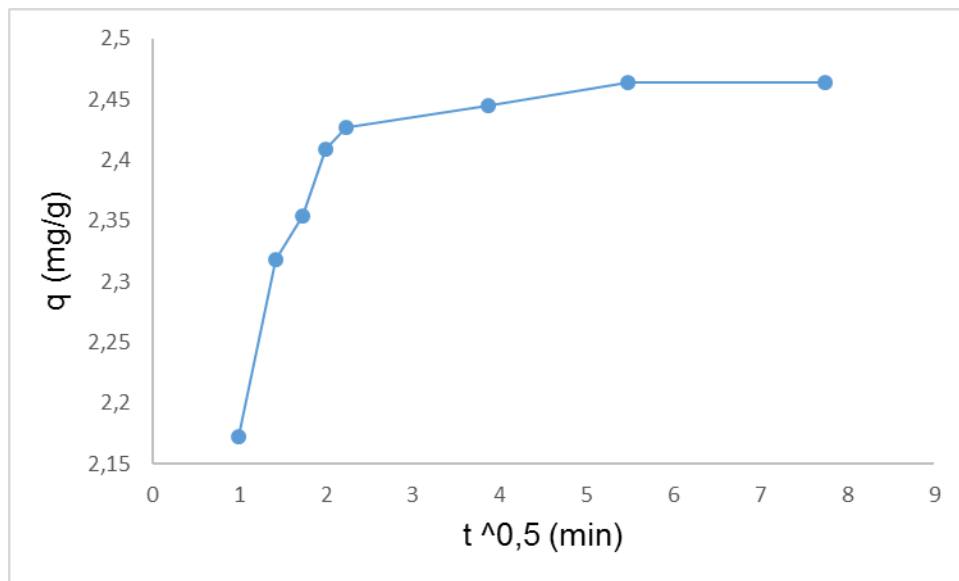
Fuente: Johana Franco

Anexo 7. Modelo cinético de pseudo primer orden



Fuente: Johana Franco

Anexo 8. Modelo cinético de difusión intraparticular



Fuente: Johana Franco